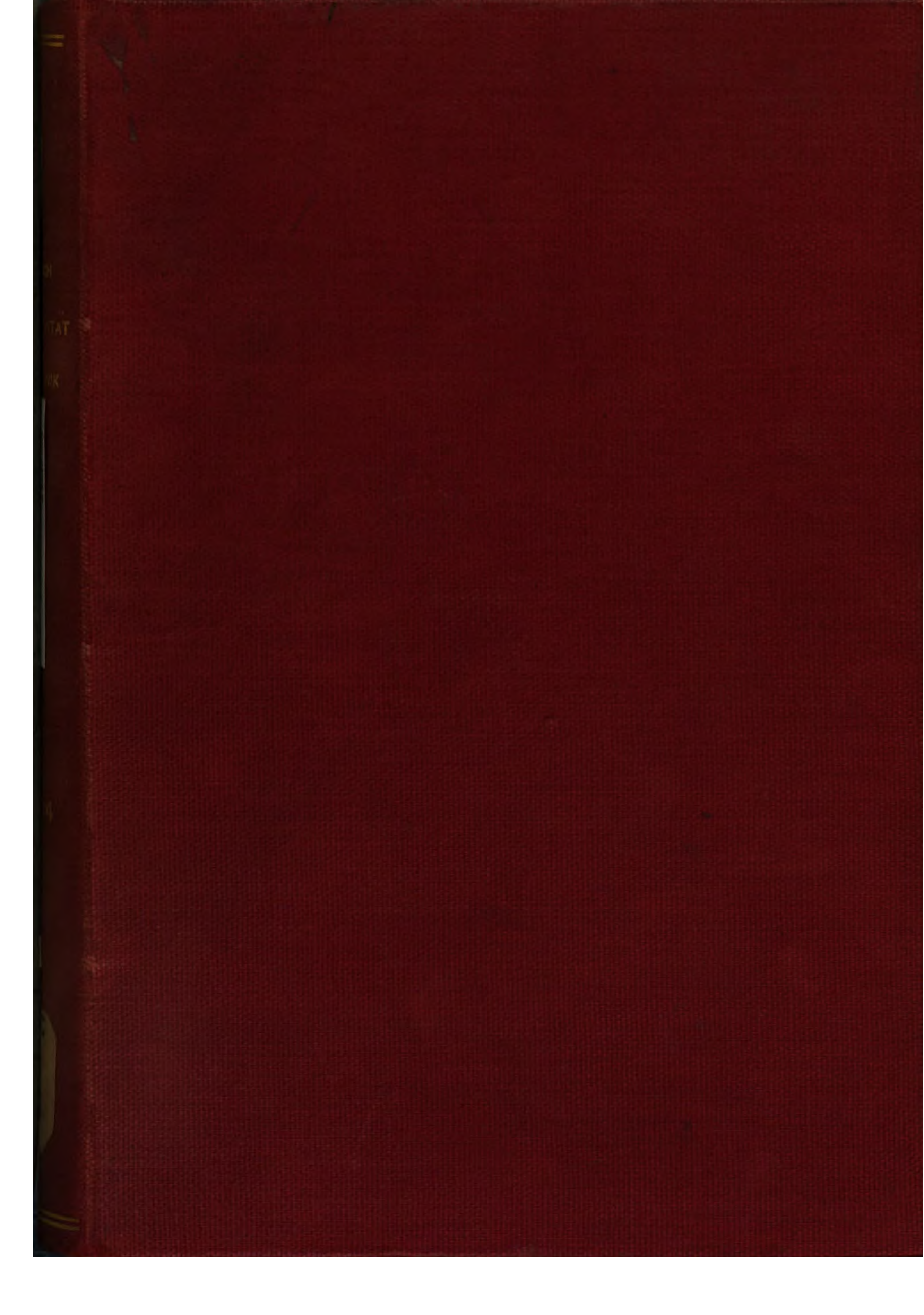
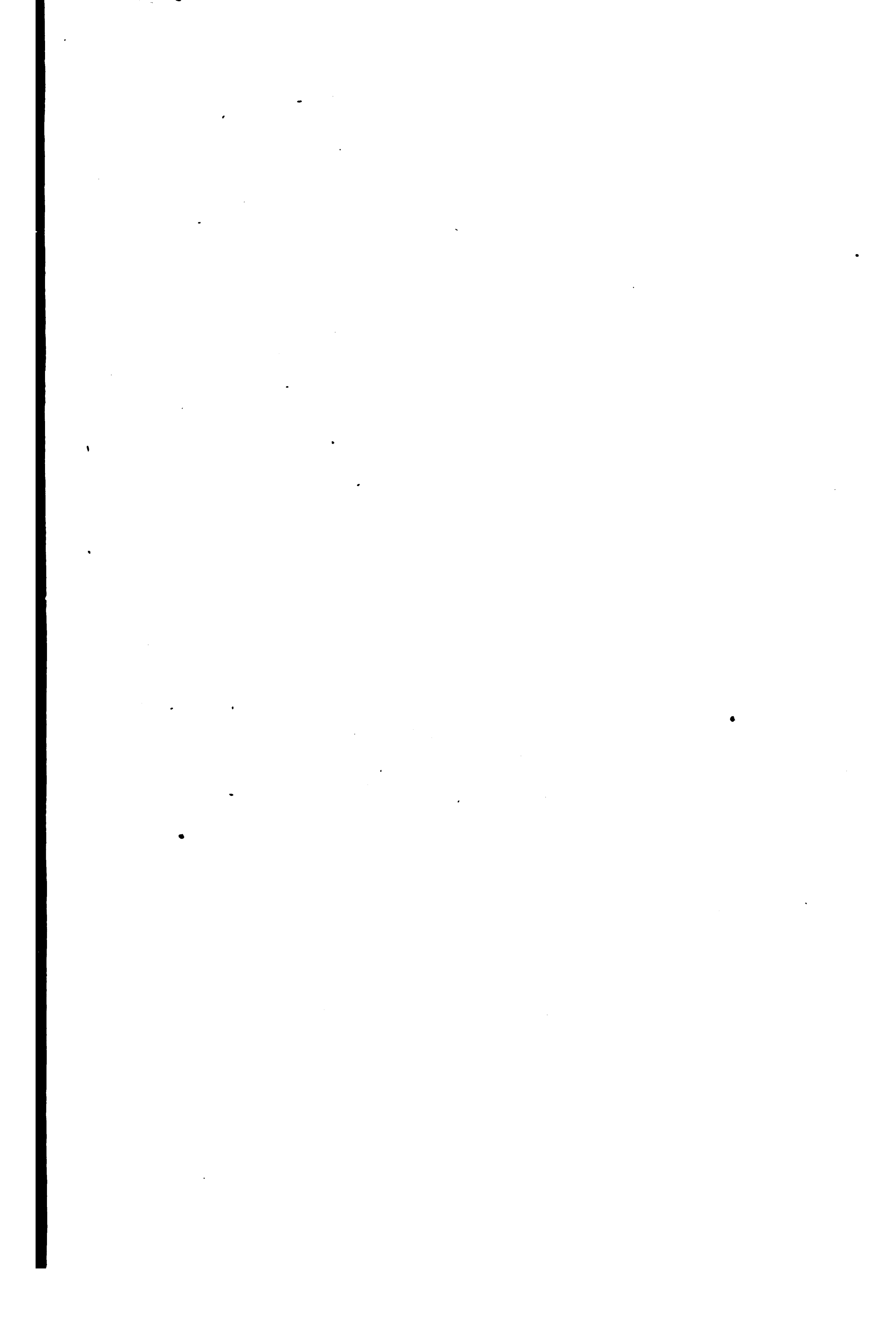



SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS









Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), Frau **S. Curie** (Paris), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Rutherford** (Manchester), **F. Soddy** (Glasgow), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

und unter besonderer Mitwirkung

von

Sir William Ramsay in London

herausgegeben

von

Johannes Stark
in Aachen.

Elfter Band — 1. Heft
No. 41

Ausgegeben am 17. Februar 1914.





LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1914

Manuskripte für das Jahrbuch sind an die Redaktion: Professor Dr. J. Stark in Aachen, Lüttícherstr. 189 zu senden.

Inhalt.

Berichte.

Literatur der Elektronik.

Das Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik erscheint vierteljährlich. 4 Hefte bilden einen Jahresband zum Preise von 20 Mark. Abonnementspreis bei direkter Zusendung im Inland M. 20.80, im Ausland M. 21.40.

Jahrbuch

der

Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **P. Lenard** (Heidelberg), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

herausgegeben

von

Johannes Stark

in Aachen.

Elfter Band

1914

Mit 86 Figuren im Text und auf 1 Tafel

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1915

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

Berichte.

Besprechungen.

Literatur der Elektronik.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

11. Band. Jahr 1914. Heft 1.

Berichte.

Fließdruck und Härte plastischer Körper.

Von N. S. Kurnakow und S. F. Žemčužny.

Mit 21 Figuren.

Das Studium der elektrischen Leitfähigkeit von Metallegierungen [1]) wirft ein neues Licht auf die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung und den Änderungen der Eigenschaften von Gleichgewichtssystemen.

Der Chemiker muß hier sein Augenmerk auf solche Beziehungen richten, die bis jetzt für die Aufklärung der Prozesse chemischer Wechselwirkungen nicht berücksichtigt worden sind.

In der Tat ist die elektrische Leitfähigkeit mit der Wärmeleitung, der thermoelektrischen Kraft, sowie mit einer ganzen Gruppe von Eigenschaften eng verbunden, welche von dem inneren Bau der festen Substanz abhängig sind. Hierher gehören die Härte, Elastizitätsgrenzen, verschiedene Moduli elastischer Deformationen, ferner die Koeffizienten der Zusammendrückbarkeit, des Zugwiderstands und andere sogenannte mechanische Eigenschaften.

Wie bekannt, weist der feste Zustand eine viel größere Mannigfaltigkeit in seinen Erscheinungen auf, als der flüssige und der gasförmige. Eine nähere Untersuchung ergibt, daß gerade die mechanischen Eigenschaften als empfindliche Indikatoren zur Charakterisierung der geringsten Änderungen der festen Körper bei physikalisch-chemischen Umwandlungen zu dienen berufen sind.

Von besonderem Interesse ist das Studium der „plastischen" Körper, die ein Zwischengebiet zwischen den festen und flüssigen Zuständen einnehmen. Gegenüber langsamen Deformationen verhalten sich diese Körper wie Flüssigkeiten mit großer innerer Reibung, gegenüber

1) N. Kurnakow u. S. Žemčužny, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **38**, 1078, 1906; **39**, 211, 1907; **40**, 1067, 1908; Zeitschr. f. anorg. Chem. **54**, 149, 1907; **60**, 2, 1908; Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 397, 1906; **54**, 58, 1907.

raschen Deformationen — ähnlich den elastisch-spröden festen Substanzen.

An die Spitze der mechanischen Eigenschaften ist wohl die Härte zu stellen, deren Parallelismus mit dem elektrischen Leitvermögen der Metallsysteme durch eine Reihe von neuerdings ausgeführten Arbeiten sicher festgestellt worden ist [1]).

Sind einmal die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit mit der Zusammensetzung des Systems bekannt, so wird man die entsprechenden Diagramme der Härte und mithin der anderen „mechanischen“ Charakteristika des festen Körpers voraussehen können.

Kapitel I.

Härte und Fließdruck.

Die Härte wird gewöhnlich definiert als die Kraft, mit der die betreffende Substanz dem Eindringen eines anderen Körpers entgegenwirkt. Sie kann auch als Eindringungsfestigkeit (résistance à pénétration) bezeichnet werden, wobei der zu untersuchende Körper dauernde Formänderungen erleidet. Sehr wichtig für die Messung ist der Charakter dieser bleibenden Veränderungen, die bei den beiden Grenzfällen des festen Zustands, nämlich 1. bei spröden und 2. bei plastischen Körpern verschieden sind.

Bei den typischen spröden Körpern fallen die Elastizitätsgrenzen und die Zugfestigkeit fast zusammen; mit anderen Worten: das Gebiet der plastischen Deformationen ist sehr klein. Für solche Substanzen — wie z. B. gewöhnliches Glas — ist die zuerst von Heinrich Hertz [2]) angegebene und später von Auerbach [3]) ausgearbeitete Methode durchweg anwendbar.

Hertz hat vorgeschlagen, eine kugelförmige Linse und eine Platte, beide aus der zu untersuchenden Substanz, so lange gegeneinander zu drücken, bis auf der Berührungsfläche Risse entstehen. Der hierzu

---

1) N. Kurnakow u. S. Žemčužny, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **40**, 1067, 1908; **41**, 1182, 1909; Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 2, 1908; **64**, 149, 1909; N. Kurnakow, N. Puschin u. M. Senkowsky, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **42**, 733, 1910; Zeitschr. f. anorg. Chem. **68**, 123, 1910; N. Smirnow u. N. Kurnakow, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **43**, 725, 1911; Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**, 31, 1911; G. Urasow, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **43**, 752, 1911; Zeitschr. f. anorg. Chem. **73**, 31, 1911.

2) H. Hertz, Gesammelte Werke, Bd. 1, S. 155—198.

3) F. Auerbach, Wied. Ann. **43**, 61, 1891; Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., Bd. 1, S. 597—605, 850—870.

nötige Druck, in Kilogramm auf 1 qmm der Berührungsfläche, dient als Maß der absoluten Härte.

Die Anwendung dieser Methode für die typisch plastischen Körper ist mit großen Schwierigkeiten verbunden. Im Gegensatz zu dem extrem spröden Zustande hat hier das Gebiet der elastischen Deformationen eine unerhebliche Ausdehnung und schon bei kleinen Belastungen treten dauernde Veränderungen auf. Daher muß die Untersuchung unter Überschreitung der Elastizitätsgrenzen vorgenommen werden, wobei der Körper plastische Formänderungen erleidet.

Sämtliche zur Zeit vorliegenden numerischen Werte für die Härte der Metalle, die als typische Repräsentanten spröder Substanzen gelten, sind durch Messungen der Tiefe, des Volumens oder der Fläche der Abdrücke erhalten worden, die beim Hineinpressen fester Körper von verschiedener geometrischer Form entstanden sind [1]).

Auerbach [2]), Föppl [3]), Schwerdt [4]), Striebeck [5]), Ludwik [6]) und besonders Brinell [7]) haben eine systematische Methode zur Erzeugung plastischer Deformationen für Härtemessungen ausgearbeitet. Die Kugelprobe von Brinell hat jetzt, wegen ihrer einfachen Ausführbarkeit, vielfache Anwendungen gefunden und gab die Veranlassung zu einer großen Anzahl von theoretischen und experimentellen Arbeiten [8]).

1) Siehe Osmond, Sur la dureté, sa définition et sa mesure. Commission des méthodes d'essais. T. III, Sec. A (2), 285. A. P. Kurdjumow, Monographie über Kupfer-Zinklegierungen. St. Petersburg 1904. S. 291 bis 402.

2) F. Auerbach, Wied. Ann. **45**, 262, 1892; Ann. d. Phys. **3**, 108, 1900.

3) Föppl, Wied. Ann. **63**, 103, 1897.

4) Schwerdt, Mitteilungen d. mechan. Laboratoriums d. techn. Hochschule München 1897, S. 37; Baumaterialienkunde **2**, 327.

5) Striebeck, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. **45**, 79, 1901; **51**, 1445, 1500, 1542, 1907.

6) Ludwik, Zeitschr. d. Österr. Ingenieur- und Architekten-Vereins 1907, Nr. 11—12; Baumaterialienkunde **12**, 115, 148, 1907; P. Ludwik, Die Kugelprobe. Berlin 1908.

7) Brinell, Communications présentées devant le congrès international des méthodes d'essais de matériaux de construction. Paris, T. III, 83, 1900; Baumaterialienkunde 1900, S. 276.

8) Wahlberg, Journ. Iron and Steel Instit. 1907 (1), 243, (2), 234; Dillner, Jernkontorets Annaler **58**, 384, 1903; Baumaterialienkunde 1903, S. 1—2; Benediks, Recherches physiques et physico-chimiques sur l'acier au carbone, Uppsala 1904, S. 60—104; Breuil, Association intern. pour l'essai de matériaux, Congrès de Bruxelles 1906; T. Friesendorf, Theorie

Offenbar beruht diese Methode zur Messung der Härte von Metallen und anderen plastischen Körpern auf einer ganz anderen Grundlage als die von Hertz für die elastisch-spröden Substanzen.

Im folgenden wird es sich vorwiegend um die „plastische" Härte handeln. Der sicherlich bestehende Zusammenhang zwischen diesen Eigenschaften und der Größe der plastischen Deformationen veranlaßten uns, diejenigen Bedingungen näher zu studieren, unter denen das Fließen der festen Körper stattfindet.

Wie bekannt, sind die plastischen Körper in dieser Hinsicht den Flüssigkeiten ähnlich, nur erfordern sie bedeutendere Drucke, um die Fließerscheinungen deutlicher hervortreten zu lassen.

Ferner deutet das zurzeit vorhandene Beobachtungsmaterial noch auf einen Faktor hin, der hier von großer Bedeutung ist, und zwar auf die Geschwindigkeit plastischer Deformationen.

---

der Kompression sich berührender Körper und die Bestimmung der Härte, St. Petersburg 1905; Baumaterialienkunde **11**, Heft 8, 1906; Le Chatelier, Revue de Métallurgie **3**, 689, 1906; Leon, Stahl u. Eisen 1907, S. 1820; Malmström, Dinglers polytech. Journal 1907, Heft 3, 5, 34; Rejtö, Baumaterialienkunde 1907, Nr. 17—20; A. W. Sapožnikow, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **40**, 92, 1908; A. W. Sapožnikow u. Kanewsky, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **39**, 901, 1907; A. W. Sapožnikow u. M. Sacharow, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **39**, 647, 1907; Eugen Meyer, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. **52**, 645, 1908; Mitteilungen über Forschungsarbeiten, Heft 65 u. 66, S. 1; Kürth, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. **52**, 1560, 1608, 1908; **53**, 85, 209, 1909; Mitteilungen über Forschungsarbeiten, Heft 65—66, S. 63; Martens u. Heyn, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. **52**, 1719, 1908; Mitteil. Forschungsheft 75, 1; Martens u. Hayn, Handbuch d. Materialienkunde, Bd. II, A, S. 399—409; Grenet, Rev. Metal. **5**, 928, 1908; Revillon, Rev. Metal. **5**, 270, 1908; Striebeck, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. **53**, 249, 1909: Kurnakow u. Žemčužny, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **41**, 1182, 1909; Zeitschr. f. anorg. Chem. **64**, 149, 1909; W. Smirnow u. N. Kurnakow, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **43**, 795, 1911; Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**, 31, 1911; G. Urasow, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **43**, 762, 1911; Zeitschr. f. anorg. Chem. **73**, 31, 1911; Robin, Rev. de Metal. **5**, 893, 1908; **6**, 162, 1909; Guard, Rev. de Metal. **6**, 1109, 1909; **8**, 471, 1911; Guillet, Trempe, receuit, revenu, Paris 1909, S. 12; Portevin, Rev. de Metal. **6**, 1264, 1354, 1909; Lutschinsky, Rev. de Metal. **6**, 544, 1909; Harrald Moore, Assoc. intern. pour l'essai des matériaux 5me congrès Copenhague 1909, Rev. de Metal. **7**, 1, 1910; Guillery, Rev. de Metal. **9**, 471, 1912; Rousch, Metal. a. chem. Engineering **8**, 468, 1910; A. Wilm, Metallurgie **8**, 226, 1911; N. Minkewitsch, Journ. d. Russ. Metall. Gesellsch. 1911, S. 660, 731; 1912, S. 453; Hanriot, Compt. Rend. **155**, 828, 1502, 1913; Burges and Aston, Metal. a. chem. Engineering **8**, 29, 1910.

Diese zwei Faktoren bedingen zwei Verfahren zur quantitativen Untersuchung der Fließbarkeit plastischer Körper.

Wenn man sich für ein bestimmtes Verfahren zur Erzeugung plastischer Deformationen entscheidet — z. B. das Durchpressen des Versuchsobjekts durch eine Öffnung oder durch einen zylindrischen Kanal — so hat man folgende zwei Meßmethoden in Betracht zu ziehen:

1. Es wird bei konstantem Druck (und den anderen übrigen Bedingungen) die entsprechende Deformationsgeschwindigkeit — im vorliegenden Falle die Ausflußgeschwindigkeit — gemessen.

2. Es wird bei konstanter Deformations(Ausfluß-)geschwindigkeit der Druck gemessen, der dem stationären Fließen entspricht.

Nach der ersten Methode sind die Messungen von Barus[1]), Heydweiller[2]), Tammann[3]), Ladenburg[4]), Reiger[5]) und Glaser[6]) ausgeführt worden. Die letzten drei Forscher zeigten, daß das von Poiseuille für typische Flüssigkeiten abgeleitete Gesetz auch für plastische Substanzen gilt.

Die zweite Methode — Messung der Drucke, die einer gewissen konstanten Ausflußgeschwindigkeit entsprechen, ist zum erstenmal von Tresca[7]) bei seinen berühmten Versuchen angewandt worden.

Nach dieser Methode haben Obermayer[8]), Dewar[9]) Kurnakow

---

1) Barus, Philos. Magazine (5) **29**, 337, 1890.

2) Heydweiller, Wied. Ann. **68**, 56, 1897.

3) Tammann, Ann. d. Phys. **7**, 198, 1902; Werigin, Lewkoeff u Tammann, Ann. d. Phys. **10**, 647, 1903; Tammann, Kristallisieren u. Schmelzen, Leipzig 1903, S. 162—175.

4) R. Ladenburg, Über die innere Reibung zäher Flüssigkeiten und ihre Abhängigkeit vom Druck, Diss., München 1906, S. 60.

5) Reiger, Phys. Zeitschr. **2**, 213, 1901; Ann. d. Phys. **19**, 985, 1906; R. Reiger, Innere Reibung plastischer und fester Körper, Diss., Erlangen. Braunschweig 1901.

6) Glaser, Über die innere Reibung zäher und plastisch-fester Substanzen und die Gültigkeit des Poiseuilleschen Gesetzes, Diss., Erlangen 1906.

7) Tresca, L'écoulement des corps solides, Mémoires présentées par divers savants à l'Académie des sciences T. **18**, 733, 1868; T. **20**, 75, 137, 281, 617, 1872; Compt. Rend. **58**, 754, 1864; **60**, 388, 1865; **64**, 398, 869, 1867.

8) Obermayer, Sitzungsber. d. Wien. Akad. **113**, 511, 1904.

9) Dewar, Proceedings of the Chemical Society **10**, Nr. 140, S. 136, 1894.

und Žemčužny[1]), Wrzesnewsky[2]) und Jaenecke[3]) Messungen ausgeführt.

Tresca und Obermayer brachten Eis, Ton, Blei, Zinn, Aluminium, Kampfer, Paraffin und andere Substanzen schichtweise in ein zylindrisches Gefäß hinein, dessen Boden mit einer kreisrunden Öffnung versehen war. Bei einem ziemlich großen mit Hilfe einer starken hydraulischen Presse erzeugten Drucke begannen die genannten Substanzen aus der Öffnung in Form eines ununterbrochenen Strahls auszufließen. In diesem Momente stellte sich im Gefäße ein gewisser Druck ein, welcher während des Fließens konstant blieb. So fließt Blei — bei einem Durchmesser des Gefäßes $D = 100$ mm und dem Durchmesser der Öffnung $d = 20$ mm — unter dem Druck von 10 kg auf 1 qmm (Tresca); Zinn fließt ähnlich dem Blei, nur erfordert es einen sehr viel größeren Druck als das letztere Metall. Noch höhere Drucke sind nötig, um Aluminium, Silber und Kupfer in Form eines festen Strahls ausfließen zu lassen.

Mit der Zunahme des Quotienten $\frac{D}{d}$ nimmt der Fließdruck bedeutend zu. Als sehr interessante Objekte erwiesen sich Eis und Kampfer, welche bei großen Ausflußgeschwindigkeiten geringe Drucke aufweisen.

Dewar fand, daß einige Mineralsalze, wie z. B. die Haloide und Nitrate der Alkalimetalle sowie organische Substanzen, aus einem Kanal von 1,6 mm Durchmesser und 12,7 mm Länge unter einem Druck von etwa 94,5 kg pro Quadratmillimeter in Form eines festen Strahls ausfließen konnten.

Andrerseits erwies sich, nach den Beobachtungen desselben Autors, eine ganze Reihe von Körpern als unfähig, unter denselben Versuchsbedingungen zu fließen. Die Kompression derartiger Körper wurde mit starken Stößen im Innern des Stahlzylinders begleitet, die durch das plötzliche Herausschleudern der Versuchssubstanz aus der Düse verursacht werden.

---

1) N. Kurnakow und S. Žemčužny, Ber. d. Polytechn. Instituts St. Petersburg **9**, 394, 1908; **11**, 383, 1909; Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **40**, 1067, 1908; **41**, 1182, 1909; Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 2, 1908; **64**, 149, 1909; N. Nagornow, S. Žemčužny u. N. Kurnakow, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **42**, 1168, 1910; Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 241, 1911.

2) J. Wrzesnewsky, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **43**, 1363, 1911; Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 95, 1911.

3) Jaenecke, Metallurgie **8**, 68, 1911.

Die von den genannten Forschern erhaltenen Zahlen für die Fließdrucke entsprechen verschiedenen Werten des Quotienten $\frac{D}{d}$ und verschiedenen Verschiebungsgeschwindigkeiten des Stempels des Druckzylinders. Letzterer Umstand hängt in hohem Grade von der Konstruktion der angewandten hydraulischen Presse ab. Diese Ursachen bewirken verschiedene Deformationsgeschwindigkeiten der ausfließenden Substanzen und liefern daher unvergleichbare Zahlen für die Fließdrucke.

Kapitel II.

Arbeitsmethode. Messung der Fließdrucke.

In der Absicht, Beziehungen zwischen Härte und Fließbarkeit zu ermitteln, unternahmen wir eine vergleichende Untersuchung der Fließdrucke, indem wir bei der ganzen Versuchsreihe eine und dieselbe Ausflußgeschwindigkeit anwandten.

Die zu untersuchenden Körper wurden in einem Apparat aus Gußstahl (Fig. 1) einer Kompression unterworfen.

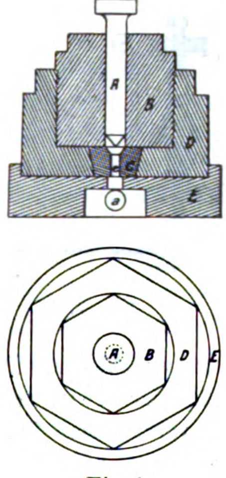


Fig. 1.

Die Substanz befand sich unter einem Stempel oder einer Spindel A (Durchmesser $D = 8{,}66$ und 15,25 mm) aus gehärtetem Stahl, die sich im Innern des Stahlzylinders B bewegte. Dieser wurde an einen anderen Zylinder D dicht angeschraubt, in dessen Boden ein konischer Pfropfen C mit einem zylindrischen Kanal e (2,81 mm Durchmesser

und ca. 10 mm Höhe), der zum Ausfluß diente, eingepaßt war. Um dem Strahl eine gewisse Richtung zu geben und den toten Raum zu beseitigen, wurde das untere Ende der Spindel zu einem Kegel zugespitzt und im Pfropfen *C* eine Vertiefung von entsprechender Form ausgebohrt. Der Apparat stand auf einer Unterlage *E*, die mit einem Schlitz *a* versehen war, durch welchen man den Ausflußprozeß beobachten konnte.

Hat man mehrere Zylinder *B* und Stopfen *C* mit Kanälen von verschiedenem Durchmesser, so ist man imstande, die Fließbarkeit einer und derselben Substanz bei verschiedenen Verhältnissen $\frac{D}{d}$ zu verfolgen. Die oberen Teile der Zylinder *B* und *D* waren mit sechskantigen Schraubenmuttern versehen, um den Apparat nach Beendigung des Versuchs auseinanderzunehmen.

Der Druck auf den Stempel wurde mittels der Presse des Fürsten A. G. Gagarine gemessen[1]).

Dieser Apparat dient zur Untersuchung der Krescherzylinder, die bei der Messung der Gasdrucke in den Kanälen der Artilleriegeschütze

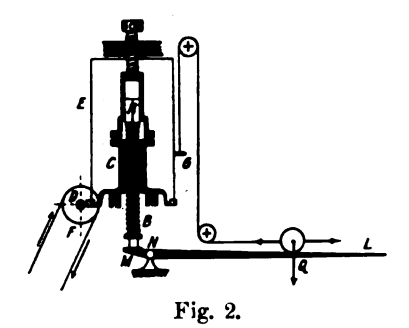


Fig. 2.

verwendet werden, sowie zu verschiedenen Prüfungen auf Kompression. Für das Studium der Fließdrucke erwies er sich als sehr zweckmäßig. Diese Presse ist mit einer vorzüglichen Vorrichtung für automatische Diagrammaufnahmen versehen. Das Schema der Presse ist in Fig. 2 abgebildet.

Die Druckerzeugung erfolgt hier durch Anziehen der Hauptschraube *AB*, die sich durch entsprechende Drehung der an ihr be-

1) Artillerie-Journal 1901, S. 627; Prince A. Gagarine, Un nouveau dynamomètre, Association internationale pour l'essai des matériaux, Congrès de Bruxelles 1906.

festigten breiten Mutter C verstellen läßt. Mittels eines an der Seite der Mutter angebrachten Schneckengangs steht dieselbe in Verbindung mit der Schraube ohne Ende D, welche durch Muskelkraft oder durch Riemenscheibe F von einem kleinen Elektromotor angetrieben wird. Die Gesamtvorrichtung läßt eine Verstellung der Hauptschraube und somit einen mehr oder minder steigenden Druck auf den Versuchskörper zu. Zusammen mit der Schraubenmutter C bewegt sich auch eine auf ihr angebrachte Trommel E mit Millimeterpapier zur Diagrammaufnahme. Die Höhe der Trommel ist $= 500$ mm und der Umfang $= 900$ mm. Je ein Millimeter horizontaler Kreisverschiebung des Papiers an der Trommel entspricht einer Senkung der Hauptschraube AB um 0,01 mm.

Der druckerzeugende Apparat (Fig. 1) wird auf einer auf dem kurzen Hebelarme (2,5 mm Länge) des Hebels MNL befindlichen Aufnahmefläche aufgestellt. Der Hebel dient zur Gleichgewichtsregulierung sowie zur Messung der Druckgrößen. Zu diesem Zwecke ist auf dem langen Hebelarme (500 mm) NL eine konstante Last Q vorgesehen, die sich mittels eines Uhrwerks automatisch verschieben läßt. Wenn diese Last dem Drucke der Hauptschraube auf die Versuchssubstanz das Gleichgewicht hält, dann hat der Hebel NML eine horizontale Lage. Wenn nun bei weiterer Senkung der Hauptschraube der Druck größer oder kleiner wird, so wird das Gleichgewicht gestört, das Ende L des größeren Hebelarms erleidet eine Verschiebung nach oben oder nach unten und wird mittels einer geschickt ersonnenen Bremsvorrichtung auf ein Uhrwerk übertragen, welches aus zwei Teilen besteht, von denen der eine einen direkten Gang, der andere einen entgegengesetzten hat. Ein entsprechendes Uhrwerk zwingt dann die Last Q, sich längs des Hebels so weit zu verschieben, bis das Gleichgewicht wiederum hergestellt ist. Die Schwankungen des größeren Hebelarms sind durch besondere Schrauben begrenzt und können $\pm 0{,}08$ mm nicht übersteigen.

Das Gewicht der Belastung kann entweder direkt an der an dem langen Hebelarm angebrachten Skala abgelesen, oder auch an den Ordinaten des Diagramms gemessen werden, das von einer mittels eines biegsamen Fadens mit der verschiebbaren Last Q verbundenen Feder G auf der rotierenden Trommel F aufgetragen wird. Die maximale Belastung, die von dem Endpunkt N des Hebels oder von dem höchsten Punkte der von der Feder gezeichneten Diagrammlinie angezeigt wird, beträgt 5000 kg. Bei der Höhe des Gehäuses von 500 mm entspricht es einer Kraft von 10 kg pro 1 mm vertikaler Ver-

schiebung der Feder auf dem Papier. Bei einem geringeren Drucke der Last Q, z. B. bei einem solchen, der 2000 kg entspricht, ist bei Versuchen mit weicheren Körpern 1 mm der Ordinate des Diagramms = 2 kg.

Bei der Kompression eines typischen plastischen Körpers zeichnet die Feder des selbsttätigen Apparats infolge des allmählich steigenden Druckes eine aufsteigende Kurve. Von dem Momente aber, wo die Substanz aus dem Ausflußkanal in Form eines festen Strahls zu fließen beginnt, bekommt der Druck eine konstante Größe — und auf dem Diagramm tritt eine horizontale Kurve auf. Dieser Druck entspricht der Ausflußgeschwindigkeit, die sich bei gegebener Geschwindigkeit der Senkung der Preßschraube einstellt.

Bei konstanter Temperatur kann die Ausflußgeschwindigkeit des festen Strahls verschiedene Werte erhalten:

1. indem man bei konstantem $\frac{D}{d}$ die Geschwindigkeit der Bewegung der Preßschraube variiert;

2. indem man letztere konstant hält und das Verhältnis $\frac{D}{d}$ variiert.

Bei der Rotationsgeschwindigkeit des Elektromotors, die wir angewendet haben, machte die Trommel eine Umdrehung in 35 Minuten, was einer Senkung der Hauptschraube von 0,25 mm pro Minute entspricht.

Diese konstante Geschwindigkeit wurde auch, zwecks Erlangung vergleichbarer Resultate, bei den meisten unten angeführten Versuchen beibehalten. Bei Anwendung eines Stempels vom Durchmesser $D = 8{,}66$ mm und einer Ausflußöffnung vom Durchmesser $d = 2{,}81$ mm beträgt die Ausflußgeschwindigkeit 2,37 mm pro Minute oder 0,0039 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$. Bei einigen Versuchen benutzten wir eine Spindel mit einem viel größeren Durchmesser ($D = 15{,}25$ mm); bei derselben Ausflußöffnung beträgt dann die Ausflußgeschwindigkeit 7,36 mm pro Minute oder 0,0123 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$. Bei der neuen Gagarineschen Presse, die sich im Laboratorium für allgemeine Chemie des Polytechnischen Instituts zu St. Petersburg befindet, gestattet die Transmission des Motors, die Hauptschraube mit verschiedener Geschwindigkeit rotieren zu lassen. Im allgemeinen kann die Trommel, je nach dem Bedarf, eine Umdrehung während einer Zeit von 15 Minuten bis 6 Stunden machen.

Bei konstanter Kompressionsschnelligkeit entspricht eine Vergrößerung des Quotienten $\frac{D}{d}$ einem Ansteigen der Ausflußgeschwindigkeit.

Zur Charakterisierung der bei verschiedenen Durchmessern der Gefäße (D) und der Ausflußöffnungen (d) gewonnenen Resultate möge die folgende Tabelle 1 dienen. Die Fließdrucke sind in Kilogramm auf 1 qmm der Spindelfläche angegeben.

Tabelle 1.

Blei.

	Durchmesser		$\frac{D}{d}$	Fließdrucke in kg/mm²
	des Stempels D in mm	der Öffnung d in mm		
1	12,25	2,81	5,43	12,41
2	12,25	2,81	5,43	12,67
3	12,25	2,81	5,43	13,5
4	12,25	2,81	5,43	16,4
5	12,25	4,90	3,102	7,2
6	12,25	4,90	3,102	7,4
7	8,66	2,81	3,086	8,8
8	8,66	2,81	3,086	10,6

Die erhaltenen Druckgrößen weisen große Schwankungen auf, was mit der Kristallisation und der vorangehenden mechanischen und thermischen Behandlung der Substanz im Zusammenhang steht. So ließ sich der Fließdruck des Bleies, bei wiederholter Pressung einer und derselben Probe, von 8,8 auf 17,4 kg pro Quadratmillimeter erhöhen.

Analog den anderen Arten plastischer Deformationen muß sich die Fließbarkeit fester Körper dem Gesetze der Ähnlichkeit oder der proportionalen Widerstände fügen [1]).

Für geometrisch ähnliche Gefäße mit den Kolbendurchmessern D und D_1 und den Durchmessern d und d_1 der Ausflußöffnungen ist

$$\frac{D}{d} = \frac{D_1}{d_1} = \text{konst.}$$

Prof. Kick wies nach, daß bei solchen Gefäßen die Gesamt-

1) F. Kick, Das Gesetz der proportionalen Widerstände, Leipzig 1885, S. 31; N. Saffin, Ber. d. polytechn. Instituts St. Petersburg 6, 588, 1906.

drucke P und P_1 bei stationärem Fließen sich wie die Flächen der betreffenden Kolben verhalten müssen:

$$P : P_1 = \frac{\pi D^2}{4} : \frac{\pi D_1{}^2}{4},$$

woraus sich ergibt

$$\frac{P}{\pi D^2/4} = \frac{P_1}{\pi D_1{}^2/4},$$

d. h. die Drucke pro Flächeneinheit der Kolben oder die spezifischen Drucke sind einander gleich. Mit dieser Schlußfolgerung stehen im Einklang — innerhalb der zulässigen Schwankungen — auch die Resultate Nr. 5 und 6, und Nr. 7—8 der Tabelle 1, die sich auf fast identische Werte des Quotienten $\frac{D}{d}$ beziehen.

Es sei noch bemerkt, daß bei konstanter Pressungsgeschwindigkeit in ähnlichen Druckgefäßen die Ausflußgeschwindigkeiten einander gleich sind; somit entsprechen gleichen spezifischen Drucken gleiche Ausflußgeschwindigkeiten.

Kapitel III.

Fließdruckkurven.

Mit Hilfe der oben beschriebenen Methode untersuchten wir mehr als 100 Körper von ganz verschiedener Zusammensetzung. Die von dem Gagarineschen Registrierapparat gezeichneten Diagramme erwiesen sich als sehr charakteristisch für die untersuchten Substanzen. Bei gleichen Versuchsbedingungen — der Temperatur, Durchmesser des Stempels und der Ausflußöffnung — können diese Kurven ganz verschiedene Formen aufweisen.

Unter diesen Kurven lassen sich folgende vier, in Fig. 3, 4 und 5 gezeichneten Haupttypen unterscheiden.

Typen I—II.

Haupttypen der Fließdruckkurven.

Die Ordinaten geben die Gesamtdrucke auf den Kolben des Ausflußgefäßes an, die Abszissen entsprechen den Senkungen der Hauptschraube oder denjenigen proportionaler Kompressionszeiten.

Typus I (Fig. 3—I). Der Druck steigt allmählich an und erreicht einen Grenzwert, der während des ganzen Ausflußprozesses konstant bleibt.

Typus II (Fig. 3—IIa). Der Druck wächst bis zu einem gewissen Maximum *ac* an und nimmt sodann allmählich ab, indem er sich dem

Grenzwert *bd* nähert, welcher beim weiteren Fließen konstant bleibt. Einen speziellen Fall dieses Typus gibt Fig. 3—IIb, wo der Druck bis zum Maximum steigt und daraufhin kontinuierlich sinkt, ohne

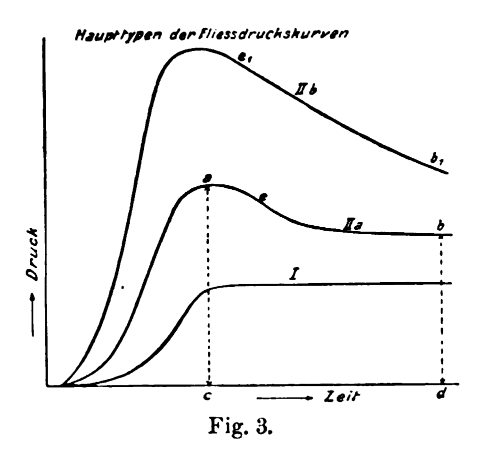


Fig. 3.

dabei während der Versuchsdauer ($^1/_2$—6 Stunden) einen konstanten Wert zu erreichen.

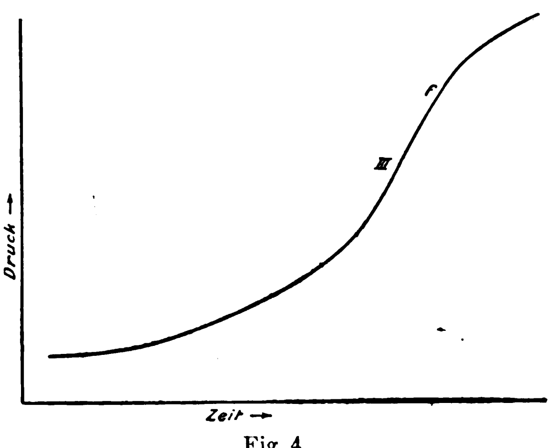


Fig. 4.

Typus III (Fig. 4). Die ansteigende Kurve weist einen Wendepunkt (*t*) auf, der dem Beginne des Fließens entspricht; der Druck, der sich während des Fließens einstellt, liegt oberhalb der Drucke, die von der Presse gemessen werden können. Derartige Diagramme werden

bei den Metallen (Kupfer, Aluminium und Gold) beobachtet, die schon bei gewöhnlicher Temperatur hämmerbar sind und große Ausflußgeschwindigkeiten besitzen. Fig. 4 bezieht sich auf das Fließen von Aluminium bei 20° ($D = 7{,}55$ mm und $d = 3{,}8$ mm).

Die Kurventypen I, II und III beziehen sich auf plastische Körper, die bei gegebener Temperatur und Ausflußgeschwindigkeit fließbar sind.

Typus IV (Fig. 5) charakterisiert die Körper, die sich bei den üblichen Versuchsbedingungen als spröde erweisen.

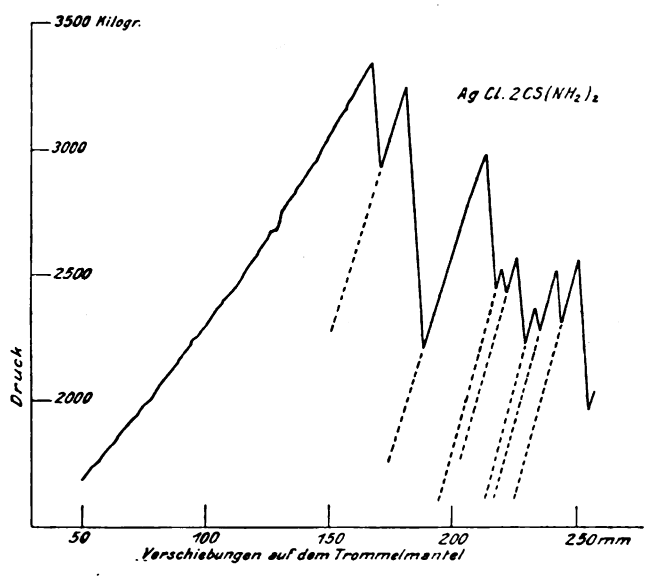


Fig. 5.

Die Druckkurve steigt zuerst rasch an; der weitere Verlauf besteht aus einer Reihe scharfer, zickzackförmiger Linien, die darauf hinweisen, daß der Druck im Innern des Gefäßes sprungweise wächst und sinkt. Die Druckabnahme ist eine Folge der Herausschleuderung der zusammengepreßten und fein zerriebenen Substanz aus der Ausflußöffnung; dieses Herausschleudern ist häufig von starkem revolverschußähnlichem Getöse begleitet.

Das typische Diagramm (Fig. 5) bezieht sich auf das Doppelsalz $AgCl \cdot 2\,CS(NH_2)_2$ [1]), dessen beide Komponenten — $AgCl$ und CSN_2H_4 —

---

1) Die Verbindung $AgCl \cdot 2\,CS \cdot N_2H_4$ scheidet sich in weißen prismatischen Kristallen aus beim Abkühlen einer warmen mit Chlorsilber ge-

unter den Versuchsbedingungen ziemlich leicht fließen $\left(\text{bei } 17 \text{ und } 22 \frac{\text{kg}}{\text{mm}^2}\right)$.

Zwischen diesen vier Haupttypen gibt es noch viele Übergangsformen.

Schon allein das Aussehen der Fließdruckdiagramme gibt uns ein anschauliches Bild von den Eigentümlichkeiten der chemischen Zusammensetzung und dem molekularen Bau der betreffenden Substanz.

Der Typus I der Diagramme (Fig. 3) wird bei weichen, leicht schmelzbaren Körpern erhalten, die bei gewöhnlicher Temperatur große Ausflußgeschwindigkeiten besitzen. Unter dem Einflusse des Druckes erfolgt leicht ein Zusammenschweißen der einzelnen Partikelchen zu einer homogenen, mitunter vollkommen durchsichtigen Masse (Kampfer, Kamphen), und schon beim Beginn des Fließens stellt sich ein konstanter Druck ein.

Die Kurven des Typus II (Fig. 3, IIa) unterscheiden sich von den vorigen durch die Existenz eines Gebiets maximaler Drucke.

Bei längerer Druckausübung auf den Kolben erreicht der Widerstand sein Maximum *ae* und sofort beginnt das Fließen, wobei der Druck kontinuierlich sinkt bis auf den konstanten Wert (*bd*). Die Dauer dieser Druckerniedrigung, d. h. die Länge des Abschnitts *aeb* (Fig. 3) ist bei verschiedenen Substanzen verschieden und hängt sowohl von deren chemischer Natur, wie auch von deren Vorgeschichte ab. So beträgt z. B. diese Dauer für Kampfer 15—30 Sekunden. Hingegen wurde bei Methyloxalat und bei Bornilamin selbst nach zwei vollen Umdrehungen der Trommel (70 Minuten) kein konstanter Druck erreicht. Die Diagramme der Form IIa gehen hierbei in die Kurven IIb über.

Die ansteigenden Teile der Diagramme I—III (Fig. 3—4) entsprechen dem Anwachsen der Drucke, und zwar infolge des allmählichen Kompaktwerdens der Substanz. Besitzt letztere die Fähigkeit, bei den Versuchsbedingungen zu fließen, so resultiert schließlich eine vollkommen homogene zylindrische Säule. Entlasten wir nun den Kolben, indem wir dem Motor eine entgegengesetzte Bewegung erteilen, und erzeugen wir von neuem eine Kompression, so hat der vom Registrierapparat gezeichnete neue ansteigende Ast des Diagramms (Fig. 6) die Form der geraden Linie *lm*. Bei wiederholten Entlastungen und Belastungen bleibt die Neigung dieser Linien *lm*, $l_1 m_1$ zu der horizon-

---

sättigten wässerigen Lösung von $CS(NH_2)_2$. Volhard, Journ. pr. Chem. (2) **9**, 14; N. Kurnakow, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **23**, 559, 1891; Ber. d. D. chem. Ges. **24**, 3956, 1891.

talen Kompressionsachse unverändert, was auf das konstante Verhältnis zwischen den Größen der elastischen Deformationen und den entsprechenden Drucken hinweist[1]).

Kennt man die Länge und den Querschnitt der zylindrischen Säule, und hat man nach dem Diagramm die Größe der Kompression und

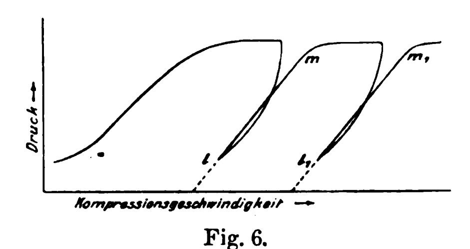


Fig. 6.

den Druck gemessen, so kann man den Elastizitätsmodul der betreffenden Substanz (in komprimiertem Zustande) berechnen.

Den Kurven des Typus IIb und namentlich IV sind Substanzen eigen, die ein stark entwickeltes Kristallisationsvermögen mit deutlich

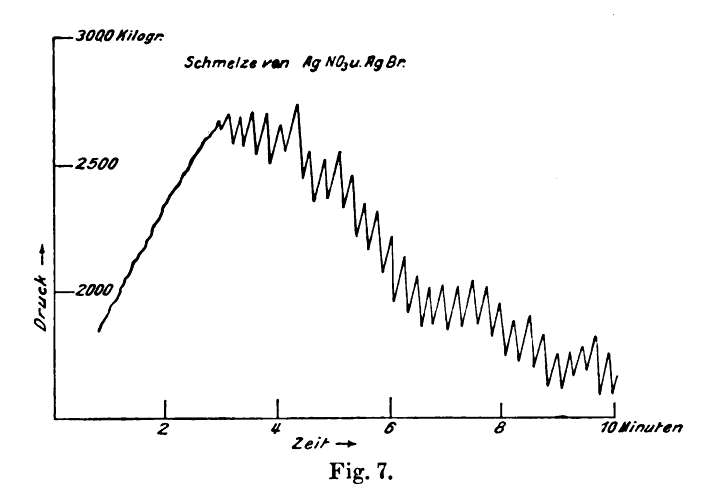


Fig. 7.

ausgesprochenem vektoriellen Verhalten der Eigenschaften besitzen und bei Zimmertemperatur spröde sind.

1) Die Konstanz der Richtungskoeffizienten der ansteigenden Geraden, die den bei wachsendem Drucke eintretenden Deformationen entsprechen, ist besonders deutlich aus Diagramm $AgCl2CSN_2H_4$ (Fig. 5) ersichtlich.

Der Ausflußprozeß ist hier mit einfacher und Zwillingsgleitung innerhalb der Kristalle verbunden. Daher haben bei manchen Körpern — z. B. Stearinsäure und Tripalmitin — die Druckdiagramme keine regelmäßige Form, sondern sie bestehen aus kleinen Terrassen oder Zickzacken. Der ausfließende Strahl ist unzusammenhängend und zerstreut sich leicht.

Als Beispiel von Übergangsformen zwischen den Typen I und IV kann das Diagramm eines äquimolekularen Gemisches aus $AgNO_3$ und $AgBr$ dienen (Fig. 7). Auf der Abszissenachse des Diagramms ist die Versuchsdauer in Minuten aufgetragen, berechnet aus den Verschiebungen der Schreibfeder auf dem Umfange der Trommel.

Wenn die einzelnen Zickzacke, infolge plötzlicher Druckänderungen im Innern des Gefäßes, erhebliche Dimensionen annehmen, so beginnt das Pulver periodisch aus der Öffnung herauszufallen und das Diagramm erhält die typische Form für spröde Körper, wie in Fig. 5 (Typus IV) gezeigt ist. In manchen Fällen, wie z. B. bei Chlor- und Bromdinitrobenzol (1, 2, 4) ist dieses Herausschleudern von Stößen und starkem, an Flintenschüsse erinnerndem Geknatter begleitet.

Tabelle 2.

Rhodankalium.

$D = 8{,}66$ mm; $d = 2{,}81$ mm.

Nr. der Kurven	Temperatur	Dauer einer Trommelumdrehung in Minuten	Gesamtdruck in kg		Fließdruck in kg/mm²	Ausflußgeschwindigkeit v $\frac{cm}{sec}$	Kurventypus	Bemerkungen
			maximaler	stationärer				
1	22,2°	ca. 15	Fließt noch nicht			ca. 0,01	IV	Umkristallisiertes Salz
2	19,0	38	2450	1500	25,5	0,0039	IIa	
3	20,0	64	2125	1400	23,8	0,0022	IIa	
4	20,0	393	1160	865	14,7	0,00036	IIa	Geschmolzenes Salz
5	20,0	393	890	745	12,5	0,00036	IIa	Umkristallisiertes Salz
6	90,9	ca. 15	—	2200	37,3	ca. 0,01	I	
7	94,5	64	—	935	15,9	0,0022	I	

Die Druckdiagramme veranschaulichen somit den allmählichen Übergang zwischen den zwei extremen Grenzen des festen Zustands — zwischen den plastischen und den spröden Körpern. Durch geeignete Verminderung der Deformationsgeschwindigkeit schafft man günstige

Bedingungen für die Fließbarkeit der festen Körper, welche bei großen Geschwindigkeiten sich sehr spröde verhalten.

Sämtliche oben angeführten Typen von Druckdiagrammen lassen sich bei einer und derselben Substanz erhalten, wenn man die Deformationsgeschwindigkeit sowie die Temperatur in geeigneter Weise variiert.

Als überzeugende Bestätigung hierfür dienen die Versuche mit Rhodankalium (Tabelle 2 und Fig. 8), dessen verschiedene Präparate in unserem Laboratorium wiederholt untersucht worden sind und über-

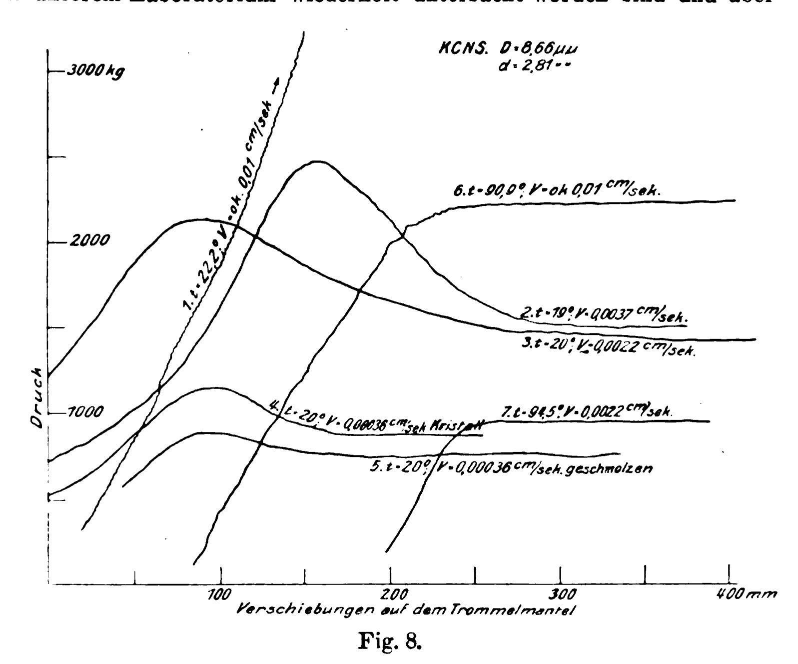


Fig. 8.

einstimmende Resultate ergaben. In Fig. 8 sind die Kompressionsschnelligkeiten in Millimeter horizontaler Verschiebung der Feder auf der Peripherie der registrierenden Trommel ausgedrückt. Die Fließdrucke sind in Kilogramm auf 1 qmm des Kolbenquerschnitts (58,9 qmm) umgerechnet.

Die Diagramme 1—5 beziehen sich auf Zimmertemperatur (19—22°). Bei der größten der angewandten Ausflußgeschwindigkeiten $\left(v = 0{,}01 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right)$ lieferte Rhodankalium eine kontinuierlich ansteigende Kurve (Nr. 1) vom Typus IV, die den elastisch-spröden Substanzen eigen ist. Der

Druck stieg auf 5000 kg und dennoch ließ sich kein Fließen beobachten.

Bei geringerer Ausflußgeschwindigkeit werden Diagramme vom Typus IIa mit charakteristischen Maximis erhalten. Letztere werden in dem Maße, wie v von 0,0039 bis zu 0,00036 abnimmt, immer flacher und zeigen deutlich, daß bei einer Geschwindigkeit $v < 0{,}00036\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ für $KCNS$ schon ein Diagramm vom Typus I der leicht fließenden Stoffe zu erwarten wäre.

In demselben Sinne werden die Fließerscheinungen von einem anderen wichtigen Plastizitätsfaktor — nämlich der Temperatur — beeinflußt. Der Druckapparat wurde in ein besonderes doppelwandiges Gefäß gestellt, das mit Wasserdampf geheizt werden konnte. Zur Erleichterung des Wärmetransports wurde der Raum zwischen dem Druck- und Heizapparat mit feinem Bleischrot gefüllt. Die Temperaturerhöhung, gemessen mittels eines Quecksilberthermometers, verlief sehr langsam, so daß zur Erreichung eines stationären Zustands nicht weniger als $1^1/_2$—2 Stunden erforderlich waren. Die Beobachtungen bei 90,9—94,5° zeigten, daß Rhodankalium bei sämtlichen angewandten Deformationsgeschwindigkeiten $\left(0{,}00036—0{,}01\ \frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right)$ normale Kurven vom Typus I lieferte, bei denen sich sofort nach dem Erscheinen des Strahls ein konstanter Druck einstellt (Nr. 6—7).

Aus Tabelle 2 und Fig. 8 folgt ferner, daß bei konstanter Temperatur der Fließdruck bei sämtlichen Diagrammen mit zunehmender Deformationsgeschwindigkeit wächst. Indessen steigt der Druck viel langsamer als die entsprechenden Geschwindigkeiten. So entspricht einer Vergrößerung der Geschwindigkeit von 0,00036 auf 0,0037 (das Zehnfache) ein Anwachsen des Fließdrucks von Rhodankalium von 14,7 auf 25,5 kg pro qmm (1,7fache).

Das vorher geschmolzene Salz weist bei gleichen Versuchsbedingungen einen geringeren Fließdruck (12,5 kg — Nr. 5) als das aus Wasser oder Alkohol auskristallisierte (14,7 kg — Nr. 4) auf.

Analoge Änderungen in dem Charakter der Fließkurven lassen sich bei leicht hämmerbaren Metallen beobachten. So nähern sich z. B. die Diagramme des Kupfers und Aluminiums vom Typus III (Fig. 4) bei Verringerung der Deformationsgeschwindigkeit, oder bei Erhöhung der Temperatur unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, den Kurven vom Typus IIa und I (Fig. 3).

Aus den Fließdruckdiagrammen der festen Körper geht somit

hervor, daß die Verringerung der Deformationsgeschwindigkeit dieselbe Wirkung wie die Temperaturerhöhung ausübt — nämlich die Plastizität der Substanz steigert.

Kapitel IV.

Relaxationserscheinungen.

Zum Verständnis der Vorgänge, die sich beim Fließen fester Körper abspielen, bieten die absteigenden Zweige eb und $e_1 b_1$ der Kurven IIa und IIb (Fig. 3) großes Interesse. Die hier bei konstanter Deformationsgeschwindigkeit beobachtete Druckerniedrigung spricht dafür, daß der Widerstand eines Körpers gegenüber äußeren Kräften mit der Zeit allmählich geringer wird. Dieses Verhalten hängt zweifellos mit der Abnahme der inneren Spannungen oder mit der sogenannten Relaxation eng zusammen.

Schon im Jahre 1829 machte Poisson[1]) darauf aufmerksam, daß es für Flüssigkeiten eine gewisse Zeit geben muß, während welcher die durch vorangehende Deformation hervorgerufenen inneren Spannungen sich ausgleichen. Von diesem Gesichtspunkte ausgehend hat Maxwell[2]) ein Gesetz für die innere Reibung aufgestellt, das für alle Zustände der Körper Geltung hat und von jeder Hypothese bezüglich deren Beschaffenheit unabhängig ist.

Betrachten wir den Fall, daß in einem elastischen Körper unter dem Einfluß der Deformation S die innere Spannung F entsteht. Sei E der Elastizitätsmodul, der dieser Deformation entspricht, dann hat man

$$F = ES.$$

Ist die Größe der Deformation von der Zeit t abhängig, so ist

$$\frac{dF}{dt} = E\frac{dS}{dt}, \tag{1}$$

wo $\frac{dS}{dt}$ die Deformationsgeschwindigkeit ist.

Bei plastischen Körpern, deren Teilchen leicht gegeneinander verschiebbar sind, liegen die Verhältnisse anders. Hier findet bei einer konstanten Deformation S ein allmählicher Ausgleich oder eine Abnahme der inneren Spannungen statt. Maxwell machte nun die einfachste Annahme, daß das Nachlassen oder die Relaxation der Spannungen der jeweiligen Größe F proportional ist, d. h.

$$-\frac{dF}{dt} = kF,$$

1) Poisson, Journ. de l'Ecole Polytechnique **13**, 95, 1831.
2) J. Cl. Maxwell, Philos. Magaz. (4) **35**, 133, 1868.

also

$$\frac{dF}{F} = -k\,dt, \tag{2}$$

wo k die Relaxationsgeschwindigkeit ist.

Die Integration der Gleichung (2) von $F_0 = ES$ bis F und von $t = 0$ bis t ergibt

$$\ln\frac{F}{ES} = -kt,$$

oder

$$F = ESe^{-kt}.$$

Maxwell setzt in diesem Ausdrucke anstatt k den reziproken Wert $T = \frac{1}{k}$ ein, wobei er mit T die Relaxationszeit bezeichnet, dann ist:

$$F = ESe^{-\frac{t}{T}}. \tag{3}$$

Die Konstante T gibt die Zeit an, während welcher der Druck F auf das e-fache (2,71828) sinkt. Zur Messung der Relaxationszeit T benutzten Kundt[1]), de Metz[2]), Reiger[3]), Natanson[4]) und andere Forscher die Geschwindigkeit, mit der die in isotropen Körpern unter dem Einfluß einer konstanten Deformation entstandene Doppelbrechung abnimmt. Kundt machte die Annahme, daß der Gangunterschied D_1 des ordentlichen und des außerordentlichen Strahls dem Werte der inneren Spannung F_1 im Zeitpunkte t_1 proportional ist, d. h.

$$D_1 = mF_1 = mESe^{-\frac{t_1}{T}}.$$

Für die anderen Werte D_2, F_2 und t_2:

$$D_2 = mF_2 = mESe^{-t_2/T};$$

folglich

$$\frac{D_1}{D_2} = e^{-\frac{t_1 - t_2}{T}},$$

woraus

$$T = \frac{t_2 - t_1}{\ln D_1 - \ln D_2}.$$

---

1) Kundt, Wied. Ann. **18**, 110, 1881.

2) G. de Metz, Wied. Ann. **35**, 497, 1888; G. de Metz, La double réfraction accidentelle dans les liquides, „Scientia“ **26**, 48–70, 1906, Paris.

3) Reiger, Innere Reibung plastischer und fester Körper, S. 9—21, Braunschweig 1901; Phys. Zeitschr. **2**, 213, 1901; Ann. d. Phys. (4) **31**, 51, 93, 1901.

4) L. Natanson, Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 355, 1902.

Bis jetzt war diese optische Methode die einzige für die Bestimmung der Relaxationszeit. Sie ist aber nur auf durchsichtige isotrope Substanzen anwendbar, die den kolloidalen Körpern (Gelatine, Kanadabalsam, Kopallack, Kollodium, Kieselsäurelösungen) angehören.

Daher ist es auch begreiflich, daß unsere Kenntnisse von der Größe der Relaxationszeit so spärlich sind. Bei Gasen und den meisten Flüssigkeiten ist T verschwindend gering; bei festen, absolut elastischen Körpern ist $T = \infty$. Ferner geht aus den Versuchen von Reiger hervor, daß bei den oben angeführten kolloidalen Körpern die Relaxationszeit T sehr rasch mit steigender Temperatur abnimmt.

Für den Fall, daß die Deformation S keine konstante, sondern eine mit der Zeit veränderliche Größe ist, folgt aus den Gleichungen (1) und (2)

$$\frac{dF}{dt} = -kF + E\frac{dS}{dt},$$

woraus

$$dF = -\left(F - E\frac{dS}{dt}\cdot\frac{1}{k}\right)k\,dt. \tag{4}$$

Bei unseren Versuchen über die Fließdrucke fester Körper war die Deformationsgeschwindigkeit $\frac{dS}{dt}$ während der ganzen Versuchsdauer konstant. Setzt man in der Gleichung (4):

$$F - E\frac{dS}{dt}\cdot\frac{1}{k} = f,$$

so erhält man

$$dF = -fk\,dt.$$

Da nun $\frac{dS}{dt} = \text{konst.}$, so ist

$$dF = df = -fk\,dt,$$

oder

$$\frac{df}{f} = -k\,dt.$$

Integriert man diesen Ausdruck von f_0 bis f, und von 0 bis t, so erhält man

$$f = f_0 e^{-kt},$$

oder, nach Einsetzen der Werte von f und f_0,

$$F = F_0 e^{-kt} + E\frac{dS}{dt}\cdot\frac{1}{k}(1 - e^{-kt}), \tag{5}$$

wo F_0 der Druck bei $t = 0$ ist.

Für $t = \infty$ erhält man den stationären Fließdruck F_c, welcher der gegebenen Deformationsgeschwindigkeit $v = \frac{dS}{dt}$ entspricht:

$$F_c = \frac{E}{k} \cdot \frac{dS}{dt} = \frac{E}{k} v,$$

oder

$$F_c = ET \frac{dS}{dt} = ETv. \qquad (6)$$

Den Wert F_c lesen wir direkt auf dem Fließdiagramm (IIa, Fig. 3) ab. Verschiebt die Abszissen- oder Zeitachse sich selbst parallel um die Strecke F_c, so kann man in Gleichung (5)

$$\frac{E}{k} \frac{dS}{dt} = F_c = 0$$

setzen, und die Gleichung (5) lautet dann

$$F = F_0 \cdot e^{-kt}. \qquad (7)$$

Dieser Ausdruck gibt uns das Gesetz der Abhängigkeit der Relaxation der Drucke von der Zeit. Die Größen F und F_0 bedeuten hier die auf dem Fließdiagramm abgelesenen und um F_c verminderten Drucke. Für $t = t_1$ und $t = t_2$ haben wir

$$F_1 = F_0 e^{-kt_1},$$
$$F_2 = F_0 e^{-kt_2};$$

also

$$\frac{F_1}{F_2} = e^{k(t_2 - t_1)},$$

woraus

$$k = \frac{\ln F_1 - \ln F_2}{t_2 - t_1} = \frac{\log F_1 - \log F_2}{(t_2 - t_1) \log e} \qquad (8)$$

folgt.

Mißt man auf dem absteigenden Zweige der Fließkurve die Größen t_1, t_2, F_1 und F_2, so kann man die Relaxationsgeschwindigkeit k oder die Relaxationszeit $T = \frac{1}{k}$ berechnen.

Die Anwendung der Gleichung (8) auf den absteigenden Zweig der für Rhodankalium erhaltenen Kurve (Nr. 3 der Fig. 8) liefert umstehende Tabelle 3.

Bei der Aufzeichnung dieser Kurve machte die Trommel eine Umdrehung in 64 Minuten; 1 Minute entspricht also $\frac{900}{64} = 14$ mm Verschiebung längs der Abszissenachse des Diagramms.

Wie ersichtlich, sind die für die Kurve 3 (Fig. 8) berechneten Werte k und T ziemlich konstant. Im allgemeinen schwanken diese Werte für eine und dieselbe Substanz sehr erheblich je nach der Herkunft und Vorgeschichte des Präparats, der Temperatur und den angewandten Drucken.

Tabelle 3.

Rhodankalium.

	Druck in kg	Relaxationsgeschwindigkeit k	Relaxationszeit T in Sek.
Anfangsdruck	2035	—	—
Nach 240 Sekunden	1735	0,00240	416,6
„ 480 „	1550	0,00256	389,8
„ 720 „	1460	0,00254	393,6
„ 960 „	1425	—	—
„ 1200 „	1400	—	—
Stationärer Druck	1350	—	—

Die Untersuchung der Fließdiagramme gibt somit eine allgemeine „mechanische Methode“ zur Messung der Relaxationszeit, die eine der wichtigsten Größen für die Charakterisierung des Zustands eines festen Körpers ist.

Übertrifft die Deformationsgeschwindigkeit die Relaxationsgeschwindigkeit der Drucke eines Körpers, so gleichen sich in diesem die inneren Spannungen nicht aus, sondern sie wachsen, wodurch die Homogenität des Körpers beeinträchtigt wird: es treten lokale Scherungen und Risse auf, die den Beginn der Zerstörung der festen Körper herbeiführen [1]).

Unter solchen Bedingungen wird die plastische Substanz spröde und auf dem Registrierapparat für die Fließdrucke treten dann die Kurven vom Typus IV (Fig. 5 und 7) auf. Offenbar sind bei großen Werten von T schon geringe Deformationsgeschwindigkeiten ausreichend, um den Körper zu zerstören.

Hieraus folgt, daß die Relaxationszeit als Maß für die Sprödigkeit fester Körper dient: je größer T, desto spröder die betreffende Substanz.

---

1) Hierdurch läßt sich folgende von Bouasse angeführte Tatsache erklären. Ein Draht, hergestellt aus einem eutektischen Gemische von Blei und Zinn, dessen Länge unter der Einwirkung einer Zugkraft von 500 g mehrfach vergrößert wird, ist imstande, ein Gewicht von etwa 3 kg während einiger Sekunden zu tragen. Die Deformationsgeschwindigkeit muß hierbei 100mal größer sein (Bouasse, Cours de physique, 1er Partie, p. 181; Essais des matériaux, p. 114, Crenoble, Paris). Vgl. auch die Versuche von Ludwik über Zinndrähte bei verschiedenen Dehnungsgeschwindigkeiten (P. Ludwik, Elemente der technologischen Mechanik, S. 46 Berlin 1909).

Der reziproke Wert von $T = \frac{1}{k}$ oder die Relaxationsgeschwindigkeit ist die Charakteristik der Plastizität. Die Größe k gibt direkt die größte Deformationsgeschwindigkeit an, welche ein gegebener Körper aushalten kann, ohne dabei seine Plastizität einzubüßen.

In der Gleichung für stationären Druck

$$F_c = ET\frac{dS}{dt}$$

setzt **Maxwell** das Produkt ET aus dem **Joung**schen Modul und der Relaxationszeit gleich dem Koeffizienten der inneren Reibung:

$$ET = \eta; \tag{9}$$

dann ist

$$F_c = \eta\frac{dS}{dt} = \eta v. \tag{10}$$

Ist die Deformations- oder Ausflußgeschwindigkeit konstant, so ist auch für einen anderen Körper ebenfalls:

$$F_c' = \eta_1 v,$$

woraus folgt:

$$\frac{F_c}{\eta} = \frac{F_c'}{\eta_1} = \text{konst.},$$

d. h. **bei konstanter Ausflußgeschwindigkeit verhalten sich die stationären Fließdrucke wie die entsprechenden Koeffizienten der inneren Reibung.**

Die Messungen der Fließdrucke plastischer Körper ermöglichen also die relativen Werte der Koeffizienten der inneren Reibung in erster Annäherung zu ermitteln. So ist z. B. nach **Heydweiller** der mittlere Wert des Koeffizienten der inneren Reibung von festem Menthol $\eta = 1{,}66 \cdot 10^{12}$ bei $14{,}9^0$—18^0; unsere Versuche ergaben für diese Substanz: $F_c = 5{,}1$ kg/mm^2 (siehe Kapitel V). Das Verhältnis m dieser beiden Größen ergibt sich:

$$m = \frac{\eta}{F_c} = \frac{1{,}66 \cdot 10^{12}}{5{,}1} = 3{,}26 \cdot 10^{11}.$$

Unter Benutzung dieses Wertes von m läßt sich für Paraffin, dessen Fließdruck nach unseren Messungen 0,7 kg/mm^2 beträgt, der Koeffizient der inneren Reibung berechnen; man erhält $\eta = 2{,}3 \cdot 10^{11}$. **Barus**[1]) fand, daß η für Paraffin größer als $2 \cdot 10^{11}$ sein muß.

Ebenso ergibt sich aus dem Fließdruck des Kampfers ($F = 0{,}03$ bis 0,05 kg/mm[1]) der entsprechende Koeffizient der inneren Reibung

---

1) **Barus**, Philos. Mag. (5) **29**, 337, 1890.

$\eta = 9{,}6 \cdot 10^9 - 1{,}6 \cdot 10^{10}$, ein Wert, der dem von M. Bergmann in unserem Laboratorium für technischen Kampfer bei 18° und geringer Ausflußgeschwindigkeit ermittelten ($\eta = 8{,}8 \cdot 10^9$) ziemlich nahe kommt.

Nach der Gleichung (10)

$$F_c = ETv = \eta v$$

ist der Koeffizient der inneren Reibung η ($= ET$) von der Ausflußgeschwindigkeit v unabhängig, während die Änderungen von F denen von v proportional sein müssen. Der Versuch zeigt, daß mit steigender Geschwindigkeit v der Druck F_c ebenfalls steigt. Wie aus den Zahlen der Tabelle 2 (die Kurven 2, 3, 4) ersichtlich, wächst bei Rhodankalium der Druck viel langsamer als die Ausflußgeschwindigkeit, so daß der Quotient F_c/v mit zunehmendem v abnimmt.

Diese Tatsache erfordert weitere experimentelle Untersuchungen. Der Umstand, daß zwischen den Geschwindigkeiten und den Drucken keine Proportionalität besteht, kann dadurch bedingt sein, daß der Koeffizient der inneren Reibung selbst eine Funktion der Ausflußgeschwindigkeit v ist [1]).

Th. Schwedoff [2]) stellte folgende Formel für η auf:

$$\eta = ET + \frac{\lambda}{v},$$

wo λ die Elastizitätsgrenze der Substanz ist. Bei den typischen, plastischen und flüssigen Körpern ist λ nahezu gleich Null, und die Formel von Schwedoff geht in die Maxwellsche über. Unter Zugrundelegung der Formel von Schwedoff erhält man:

$$F_c = \left(ET + E\frac{\lambda}{v}\right)v = \eta v,$$

woraus:

---

1) Andrerseits muß man berücksichtigen, daß unsere Versuche mit Ausflußöffnungen von verhältnismäßig kleinem Durchmesser ($d = 2{,}8$ mm) ausgeführt wurden. Reiger und Glaser zeigten, daß es für die Anwendung des Poiseuilleschen Gesetzes auf plastische Körper eine gewisse untere Grenze für den Durchmesser der Ausflußröhren gibt. Dieser Grenzwert steigt mit zunehmender Zähigkeit des betreffenden Körpers. Bei $\eta = 10^9$ beträgt die untere Grenze des Röhrendurchmessers 2 cm (Reiger, Ann. d. Phys. **19**, 985, 1905; Glaser, Über die innere Reibung zäher und plastisch-fester Substanzen, S. 37, Diss., Erlangen).

2) Th. Schwedoff, Journ. de Physique (2) **8**, 34, 1889; (2) **9**, 34, 1890; Th. Schwedoff, La rigidité des liquides, Rapport présenté au congrès intern. de physique, T. 1, p. 47, Paris 1900.

$$\frac{F_c}{v} = \eta = ET + \frac{\lambda}{v}$$

folgt.

Nach dieser Formel nimmt der Quotient $\frac{F_c}{v} = \eta$ mit steigender Deformationsgeschwindigkeit v ab oder wächst mit zunehmender „Verzögerung" der Deformation $\frac{1}{v}$ [1]).

Diese Schlußfolgerung aus der Schwedoffschen Relaxationstheorie stimmt mit den Daten der Tabelle 2 bezüglich der Fließdrucke von Rhodankalium bei verschiedenen Geschwindigkeiten vollkommen überein.

Ein analoges Abnehmen des Quotienten F_c/v mit steigender Geschwindigkeit wird auch bei den Versuchen von Tammann [2]) über das Fließen von Eis und Phosphor beobachtet.

Die Relaxationstheorie bietet uns zweifellos die nötigen Anhaltspunkte für das Studium des komplizierten Fließprozesses fester Körper.

Kapitel V.

Resultate der Beobachtungen.

Der Fließdruck, gemessen unter bestimmten Bedingungen, ist eine der wichtigsten Größen für die Charakterisierung plastischer Körper. Der unmittelbare Zusammenhang mit den Koeffizienten der inneren Reibung und der Härte macht die Bestimmung der numerischen Werte dieser Größe besonders wertvoll.

Die für Metalle, Metalloide und Salze erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 4, und die für organische Verbindungen in Tabelle 5 zusammengestellt. Die Messungen wurden in der Regel bei Zimmertemperatur 15—20^0 ausgeführt; der Durchmesser des Kolbens war $D = 8{,}66$ mm, und der der Ausflußöffnung $d = 2{,}86$ mm; die Ausflußgeschwindigkeit betrug 0,00037 $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$, was einer Umdrehung der Trommel in 35 Minuten entspricht.

---

1) B. P. Weinberg, Über die innere Reibung des Eises, S. 5, St. Petersburg 1906.

2) G. Tammann, Ann. d. Phys. 7, 207, 1902.

Tabelle 4.

Einfache Stoffe und Metallsalze.

$t = 15—20^0$.
$d = 2,86$ mm.

	Durchmesser D d. Kolbens in mm	Fließdruck F_c kg/mm²
Rubidium . .	15,25	0,19
Kalium	8,66	0,22
„	15,25	0,30
Natrium . . .	8,66	0,28
„ . . .	15,25	0,38
Lithium	8,66	1,70
Indium	8,66	3,06
Thallium . . .	8,66	5,8
„ . . .	15,25	7,2
Blei	8,66	8,8—12,4
„ „Kahlbaum"	8,66	6,6
Zinn	8,66	10,5
Wismut	8,66	21,0
Kadmium. . .	8,66	31,0
Zink	8,66	75,0
$NaHg_2$	8,66	57,7
Jod	8,66	11,2
$NaCl$	8,66	72,0
„ Ausflußgeschwindigkeit $0,00036 \frac{cm}{sec}$.	8,66	60,8
NaJ	8,66	37,1
KF	8,66	123,8 [1]
KCl	8,66	33,5
KBr	8,66	28,2
KJ	8,66	25,7

	Durchmesser D d. Kolbens in mm	Fließdruck F_c kg/mm²
$RbCl$	8,66	70,5
$RbBr$	8,66	35,3
$NaCNS$	8,66	83,5
$KCNS$	8,66	25,3
$RbCNS$	8,66	39,0
NH_4Cl	8,66	30,0
NH_4OCl . . .	8,66	35,0
NH_4Br	8,66	23,7
NH_4J	8,66	9,0
$AgCl$ (geschmolzen) .	8,66	17,2
$AgCl$ gefälltes Pulver	8,66	65,2
$AgCl$ gefällt und gepreßt	8,66	34,7
$AgBr$ (geschmolzen) .	8,66	18,6
AgJ	8,66	26,3
$CuCl$ gefällt .	8,66	62,7
HgJ_2	8,66	67,8
NH_4NO_3 . . .	8,66	11,0
KNO_2	8,66	3,2
$AgNO_2$	8,66	46,6
$NaCO_3 \cdot 10H_2O$	8,66	15,2
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	8,66	9,2
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$.	8,66	15,6

1) Berechnet aus den Härtezahlen (siehe Tabelle 7).

Tabelle 5. Organische Verbindungen.

$t = 15-20^{0}$. $d = 2{,}86$ mm.

	Durchmesser D d. Kolbens in mm	Fließdruck F_c kg/mm²		Durchmesser D d. Kolbens in mm	Fließdruck F_c kg/mm²
Dibenzyl	8,66	13,7	d-Kampfer	8,66	1,68
Anthracen	8,66	41,5	„	15,25	2,11
Phenanthren	8,66	26,3	l-Kampfer	15,25	2,23
Naphtalin	8,66	17,3	dl-Kampfer	15,25	2,24
Kamphen	8,66	0,03—0,05	d-Borneol	8,66	2,7
„	15,25	0,10	Menthol	8,66	5,1
Pinen-Chlorhydrat	8,66	0,5	Bromkampfer	8,66	20,38
„	15,25	1,18	p-Toluidin	8,66	8,4
$p\ C_6H_4Cl_2$	15,25	5,0	Harnstoff	8,66	18,0
$p\ C_6H_4Br_2$	15,25	16,8	Thioharnstoff	8,66	33,1
„	8,66	13,5	Methyl-Senföl	8,66	0,93
$p\ C_6H_4J_2$	15,25	36,7	Palmitinsäure	8,66	5,3
$p\ C_6H_4ClBr$	15,25	10,0	Stearinsäure	8,66	10,5
$p\ C_6H_4BrJ$	8,66	21,0	Elaidinsäure	8,66	2,9
$p\ C_6H_4ClJ$	15,25	17,0	Benzoesäure	8,66	25,1
Paraffin	8,66	0,7	Monochloressigsäure	8,66	16,0
„	15,25	1,0	Tripalmitin (kristallisiert)	8,66	3,0
Phenol	8,66	1,8	„ (geschmolzen)	8,66	4,4
Thymol	8,66	24,3	Tristearin (kristallisiert)	8,66	8,1
Phenolat-Phenyl-Ammonium	8,66	5,2	„ (geschmolzen)	8,66	2,7
Phenolat-p-Tolyl-Ammonium	8,66	4,7			

Die bei anderen Temperaturen und Ausflußgeschwindigkeiten ausgeführten Versuche sind besonders verzeichnet.

Die folgenden Substanzen lieferten unter den angegebenen Versuchsbedingungen Diagramme vom Typus IV und erwiesen sich als spröde:

Schwefel (rhombisch)
KNO_3
$AgNO_3$
$NaNO_3$
K_2SO_4
K_2CrO_4
KJO_3
Tl_2SO_4
$(NH_4)_2SO_4$
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$
Ammoniumkarbonat
CuJ

SnJ_4
$(NH_4)_2SnBr_6$
$AgCl \cdot 2CSN_2H_4$
$C_6H_3Cl(NO_2)_3$ (1, 2, 4)
$C_6H_3Br(NO_2)_7$ (1, 2, 4)
Methyl-Thioharnsäure
Kampfersäure
Terpinhydrat
Rohrzucker
Benzophenon
Kampferchinon

Der Maximaldruck, den man mit Hilfe unserer Presse erzeugen konnte, betrug 5000 kg, was bei dem Durchmesser des Druckkolbens von 8,66 mm $\frac{5000}{58,9} = 84,85$ kg/mm² ausmacht. Daher konnten wir nur die Substanzen untersuchen, die einen Fließdruck von nicht über 84,85 kg/mm² besitzen; dies entspricht einer Härte von 2,5—3,0 nach der Mohsschen Skala.

Es ist hervorzuheben, daß der Fließdruck einer Substanz in hohem Grade von der Darstellungsweise, sowie von der thermischen und mechanischen Behandlung und allgemein von der Vorgeschichte derselben abhängig ist.

So beträgt z. B. der Fließdruck des gefällten und bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Chlorsilbers im Mittel 65 kg/mm², während der des geschmolzenen $AgCl$ nur 17,2 kg/mm² beträgt.

Von wesentlichem Einfluß sind auch die Abkühlungsbedingungen der geschmolzenen Substanz, wie es aus der folgenden Tabelle [1]) zu ersehen ist.

Je rascher man Chlorkalium abkühlt, um so geringer wird sein Fließdruck. Eine rasche Abkühlung erzielt man, wenn man das geschmolzene Salz in eine von außen mit Wasser oder Eis gekühlte

1) J. B. Wrzesnewsky, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **43**, 1383, 1911; Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 113, 1911.

Tabelle 6.

Chlorkalium.

Abkühlung	Fließdruck kg/mm²
rasche . . .	28,0
langsame . .	50,5

Platinschale einträgt. Diese Operation ist analog dem „Abschrecken“ von Metallegierungen, sie liefert aber einen ganz entgegengesetzten mechanischen Effekt, denn das abgeschreckte Halogenid hat einen geringeren Fließdruck, d. h. es erweist sich viel weicher, als das langsam abgekühlte oder nicht abgeschreckte Salz. Beim Abschrecken von Metallegierungen wird bekanntlich das Entgegengesetzte beobachtet.

Dieses merkwürdige Ergebnis weist auf die Existenz verschiedener Modifikationen des Chlorkaliums hin, worüber in der chemischen Literatur einige Angaben vorliegen. So soll es nach Stas[1]) und Spring[2]) bei diesem Salze eine glasartige und eine kristallinische Modifikation geben, die sich durch das spezifische Gewicht merklich unterscheiden.

Die angeführten Ergebnisse beziehen sich auf reine Halogensalze. Bei den Gemischen dieser Salze sind die Verhältnisse viel komplizierter. Ein rasch abgekühltes Gemisch aus KCl und KJ hat eine größere Härte als seine Komponenten. Dieses Verhalten ist unzweifelhaft mit der Bildung fester Lösungen verbunden (siehe Kapitel VII).

Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Größe des Fließdrucks tritt sehr deutlich zutage.

Bei den Haloidsalzen der Alkalimetalle und des Ammoniums nimmt der Druck mit steigendem Atomgewicht des Halogens ab.

Bei KF liegt der Fließdruck (123,8 kg/mm^2) oberhalb der Drucke, die mit Hilfe unserer Presse erhalten werden können; er ist aus den Härtezahlen in Brinell berechnet (siehe Tab. 7).

Die Haloidsalze des Silbers und der anderen Metalle der ungeraden Reihen des periodischen Systems zeigen das entgegengesetzte Verhalten: die Jodide fließen schwerer als die Chloride. So hat z. B. Jodsilber einen höheren Fließdruck als $AgBr$ und $AgCl$. Zinntetrachlorid $SnCl_4$

1) Gmelin-Kraut, Handbuch d. Chemie, Bd. II, S. 75; Stas, Mémoires de l'Académie de Belgique **49**, S. 22; Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chemischen Proportionen, S. 250.

2) Spring, Bull. de l'Académie de Belgique (3) **6**, 11, 1883.

ist bei gewöhnlicher Temperatur eine bewegliche Flüssigkeit, Bleijodid ein fester unfließbarer Körper.

Die Salze des Kaliums — *KCl* und *KCNS* — sind fließbarer als die entsprechenden Salze des Natriums.

Fließdruck:

KCl	33,5 kg/mm²
NaCl	72 „
KCNS	25,3 „
NaCNS	83,5 „

Während nun die Haloide der Alkalimetalle typische plastische Körper sind, haben die Sulfate und die Chromate derselben Metalle keine Fließbarkeit. So lieferte Kaliumsulfat K_2SO_4 eine zickzackförmige Kurve vom Typus IV, die den spröden Substanzen eigen ist; in dem zusammengepreßten Zylinder ist nichts von Zusammenschweißen der zerkleinerten Kristallkörner zu beobachten. Dieser Umstand ist höchstwahrscheinlich auf die Bildung polymorpher Modifikationen zurückzuführen, in welche sich K_2SO_4 und Na_2SO_4 bei niedriger Temperatur verwandeln.

Ganz analog verhalten sich Ammonium-Sulfat und -Karbonat. Allgemein erhöht die Anhäufung des Sauerstoffs im Molekül den Fließdruck und bewirkt die Sprödigkeit des Körpers. Sehr anschaulich tritt dieser Einfluß des Sauerstoffs beim Vergleich der folgenden Salze hervor:

	Fließdruck		
KJ	25,7 kg;	*KJO₃* . . .	fließt nicht (spröde)
KNO_2	3,2 „	KNO_3 . . .	fließt nicht
$AgNO_2$	46,6 „	$AgNO_3$ . .	„ „

Von sämtlichen untersuchten Metallsalzen besitzt Kaliumnitrat KNO_2 den kleinsten Fließdruck (3,2 kg/mm²). In Zusammenhang hiermit steht die große Plastizität des KNO_2. Ein Stäbchen aus diesem Körper läßt sich leicht mit den Händen zu einem Ring biegen ohne Spuren von Rissen und Brüchen zu zeigen.

Der Eintritt der Gruppe NO_2 in das Benzolmolekül erhöht ebenfalls die Sprödigkeit. Die Paradihalogenderivate des Benzols $C_6H_4X_2$ ($X = Cl$, Br, J) besitzen niedrige Fließdrucke; Chlor- und Bromdinitrobenzol (1, 2, 4) zerfallen trotz der niedrigen Schmelzpunkte beim Komprimieren in eine pulverförmige Masse, die aus dem Druckgefäße explosionsartig herausgeschleudert wird.

Metalle. Als plastische Körper erweisen sich vorwiegend die Metalle. Die Beziehungen zwischen Fließdruck und Härte ließen sich an diesen quantitativ verfolgen.

In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der von uns und unseren Mitarbeitern J. Wrzesnewsky, M. Senkowsky, G. Urasow, P. Salday, P. Naberežny und Beszinsky ausgeführten Versuche über die Härte (in Brinell) der reinen Metalle, sowie der Salze und der intermetallischen Verbindungen (Metalloide) zusammengestellt. Der Durchmesser der Stahlkugel betrug 10 mm; der Druck wurde mittels der Gagarineschen Presse erzeugt; er variierte im Intervalle 50—500 kg. Die Messungen wurden bei gleicher Geschwindigkeit der Senkung der Hauptschraube = 0,25 mm pro Minute ausgeführt. Magnesium, Kupfer, Silber, Gold, Eisen und Nickel wurden in geglühtem Zustande, die anderen Metalle in Gußstücken untersucht.

Indium ließ sich nur bei Belastungen bis zu 50 kg messen, weil bei einem Drucke von 100 kg die Kugel allzu tief in das Untersuchungsobjekt eindringt. Noch weicher war Natrium; bei diesem Metalle konnte man keine mit den anderen Metallen vergleichbaren Zahlen erhalten, da schon eine Belastung von weniger als 10 kg außerordentlich tiefe Abdrücke erzeugte.

Die für die Metalle erhaltenen Härtezahlen stimmen im allgemeinen mit denen von A. Kurdjumow[1]) und A. Sapožnikow[2]) überein; indessen ist ein direkter Vergleich dieser Zahlen nicht immer möglich, weil die genannten Autoren in der Mehrzahl der Fälle viel größere Drucke angewandt hatten.

In Tabelle 7 sind die Metalle nach steigender Härte geordnet. Die vierte Kolumne dieser Tabelle enthält die von uns ermittelten Fließdrucke (s. Tab. 4). Ein Vergleich dieser zwei Kolumnen ergibt den vollständigen Parallelismus zwischen den Fließdrucken und der Härte. Sehr anschaulich tritt diese Beziehung in Fig. 9 hervor, bei welcher die Abszissen willkürliche Größen bedeuten und auf den Ordinaten die Fließdrucke (Kurve 1) und die Härtezahlen in Brinell (Kurve 2) aufgetragen sind. Wie ersichtlich, verlaufen beide Linien nahezu parallel. In der Tat beträgt das Verhältnis $\frac{F}{H}$ (letzte Kolumne der Tabelle 7) für weiche Metalle im Mittel 2,3, und zwar schwankt es

1) N. Nagornow, S. Žemčužny u. N. Kurnakow, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. 1910; Zeitschr. f. phys. Chem 76, 241, 1911.

2) A. Kurdjumow, Monographie über Zink-Kupferlegierungen, S. 4 bis 10, St. Petersburg 1904.

Tabelle 7.

	Härte in Brinell		Fließ-druck F_c kg/mm²	$\frac{F_c}{H}$
	Druck P in kg	H kg/mm²		
Indium	50	1,19	3,06	2,57
Thallium	100	2,9	5,8	2,0
Blei	100	3,8—4,2	8,8—12,4	2,1—3,2
„ „Kahlbaum“	25	3,0	—	—
„ „	50	2,9	—	—
„ „	100	2,7	6,6	2,44
Zinn	100	4,6	10,5	2,28
Wismut	50	7,38	—	—
„	100	9,32	21,0	2,28
Kalzium	100—200	13,7	—	—
Kadmium	50	13,3—14,8	—	—
„	100	15,1	31,0	2,05
„	200	16,0	—	—
Gold	50	13,6	—	—
Aluminium	100	22,0	—	—
Silber	50—200	23,2—26,0	—	—
Kupfer geglüht	100—500	29,1—32,4	—	—
Magnesium	50—500	22—25	—	—
Zink	50	30,1	—	—
„	100	32,7	75,0	2,29
Antimon	100	32,5—34,0	—	—
Nickel, elektrolytisch	100—500	50,4—56,4	—	—
Dasselbe, erhalten nach dem Goldschmidtschen Verfahren. Geglüht bei 500°	200	42	—	—
Eisen, Puddeleisen v. d. Satkinschen Fabrik[1]), geglüht bei 600°	100	85	—	—
Eisen, elektrolytisches	100—300	42—49	—	—
Mangan, nach dem Goldschmidtschen Verfahren	500—1000	78—84	—	—
$SnMg_2$	50—200	72—76	—	—
$AgMg$	50—150	76—78	—	—
$MgCd$	200	52	—	—
$AgCd$	200	74,1	—	—
Cu_2Sb	100	163,2	—	
Ag_3Sn	50	47,8	—	—
„	100	62,5	—	—

1) Dieses Eisen enthält: Si — 0,13 Proz., C — 0,08 Proz., P — 0,011 Proz., Mn — 0,011 Proz.; Schwefel nicht nachweisbar.

	Härte in Brinell		Fließ-druck F_c kg/mm²	$\frac{F_c}{H}$
	Druck P in kg	H kg/mm²		
Ag_3Sn	200	73,1	—	—
Tellur	50	18,4	—	—
$PbTe$	50—150	30—31,8	—	—
PbS, Bleiglanz, geschmolzenes synthetisches Präparat (P.-J. Soldau)	50	28,9	—	—
PbS, Bleiglanz, Bergwerk „Diana", Kreis Karkaralinsk, Distrikt Semipalatin, Würfelbruch	54	44,1	—	—
	106	52,9	—	—
	198	58,9	—	—
Ag_2S, zusammengeschmolzen .	200	19,9	—	—
Ag_2Te, zusammengeschmolzen	200	25,8	—	—
KF, geschmolzen	50	16,5	124,6	—
KCl, geschmolzen und langsam abgekühlt	50	6,69	50,5	7,53
KCl, Sylvin aus Staßfurt, Würfelflächen	50	8,28	—	—
KBr, geschmolzen und langsam abgekühlt	50	5,40	—	—
KJ, geschmolzen und langsam abgekühlt	50	4,8	31,0	7,58
$NaCl$, geschmolzen.	50	14,0	72,0	—
$NaCl$, Steinsalz aus dem Bergwerk Brianzew, Würfelbruch	50—100	12,9—13,1	—	—
$NaBr$, geschmolzen	20	6,9	—	—
$AgCl$, geschmolzen.	15—50	3,8	17,2	—
Ein Gemisch aus 75 Mol-Proz. $AgCl$ + 25 Mol-Proz. $AgBr$.	15—50	9,9	29,0	—
Ein Gemisch aus 50 Mol-Proz. $AgCl$ + 50 Mol-Proz. $AgBr$.	15—50	11,7	31,9	—
Ein Gemisch aus 25 Mol-Proz. $AgCl$ + 75 Mol-Proz. $AgBr$.	15—50	9,3	30,0	—
$AgBr$, geschmolzen	15—50	5,2	18,6	—

zwischen 2,05 und 3,2. Unter Benutzung dieses Mittelwerts kann man aus den Härtezahlen H die entsprechenden Fließdrucke F mit ziemlicher Annäherung berechnen und umgekehrt.

Nach den Versuchen von J. Wrzesnewsky ist das Verhältnis $\frac{F}{H}$ bei den Halogenen des Kaliums ebenfalls konstant, aber die Größe desselben ist erheblicher als bei den Metallen.

Da nun die Fließdrucke F sich proportional den Koeffizienten der inneren Reibung ändern (Kapitel IV), so folgt daraus, daß zwischen diesen letzteren Größen und den Härtezahlen ein analoges Verhältnis existieren muß. Die empirischen Werte der plastischen Härte geben uns also ebenso wie die Fließdrucke einen Maßstab für die relativen Änderungen der Koeffizienten der inneren Reibung — einer der wichtigsten Größen zur Charakterisierung fester Körper.

Durch die angeführten Beziehungen läßt sich die Tatsache erklären, daß der Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Härte

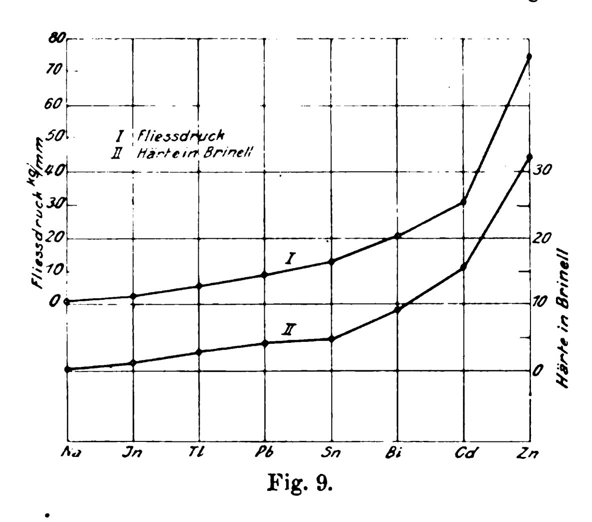


Fig. 9.

dieselbe Gesetzmäßigkeit zeigt, wie wir sie bei den Fließdrucken beobachtet haben.

So nimmt bei den Halogenen des Kaliums, KX, wo $X = F$, Cl, Br, J ist, mit steigendem Atomgewicht die Härte ab (von 16,5 bis zu 4,08).

Natriumchlorid, das in Form schöner durchsichtiger Steinsalzkristalle (aus dem Bergwerk Briansewsk, Gouvernement Ekaterinoslaw) zur Untersuchung gelangte, lieferte sehr regelmäßige Abdrücke auf den Würfelbrüchen und erwies sich, wie nach den Fließdrucken zu erwarten war, als viel härter ($H = 12{,}9 - 13{,}1$ kg) als die Kristalle des Chlorkaliums oder Sylvins aus Staßfurt[1]), deren Härte, gemessen unter gleichen Bedingungen, 8,28 kg betrug.

1) Sylvin und die anderen Mineralien erhielten wir, dank der Liebens-

Nach der Mohsschen Skala wird die Härte des Steinsalzes und des Sylvins gleich 2 angenommen. Auf die Fähigkeit dieser Mineralien zu plastischen Deformationen wurde zuerst von F. Auerbach[1]), F. J. Levinsohn-Lessing[2]) und Rinne[3]) hingewiesen, in den Fließdrucken und in der Härte besitzen wir also zum erstenmal einen vergleichbaren quantitativen Ausdruck.

Schwefelblei *PbS* oder Bleiglanz erwies sich trotz seiner Sprödigkeit als ziemlich plastisch und lieferte unter gewissen Versuchsbedingungen deutliche Abdrücke auf den Würfelflächen[4]). Zu diesem Zwecke mußten homogene Probestücke angewendet werden, die eine Dicke von mindestens 40 mm haben, ferner mußte der Druck auf die Kugel langsam erfolgen. Sehr merkwürdig ist der Unterschied zwischen der Härte des künstlichen und des natürlichen Bleiglanzes. Der künstliche ist viel weicher als der natürliche. Die größere Härte des Bleiglanzes aus der Grube „Diana" (Kreis Korkoralinsk, Bezirk Semipalatinsk) ist wohl auf die Beimengungen von Schwefelverbindungen zurückzuführen, die sich als feste Lösungen in den Kristallen befinden.

Unter den organischen Substanzen besitzen die Derivate der Terpengruppe: Kamphen, Kampfer, Pinenchlorhydrat, Borneol, Menthol, eine deutlich ausgesprochene Plastizität und haben niedrige Fließdrucke (Tabelle 5).

Festes Kamphen (Schmelzpunkt 49—50^0) auf verschiedene Weise dargestellt, ist ein Gemisch isomerer Kohlenwasserstoffe, die im regulären Systeme kristallisieren und isomorphe Gemische in allen Verhältnissen zu bilden vermögen. Beim Sublimieren oder Erstarren der geschmolzenen Substanz bildet das Kamphen charakteristische Dendrite von geradliniger Wachstumsrichtung, die auf polarisiertes Licht nicht einwirken. Bei weiterer Abkühlung ziehen sich die Strahlen der einzelnen Dendrite rasch zusammen unter Bildung eines Komplexes durchsichtiger, isotroper, polygonaler Körner, die sich berühren, ohne

würdigkeit des Herrn A. E. Kupfer, aus dem Königlichen Museum des Berginstituts. Wir benutzen die Gelegenheit, Herrn Kupfer unseren besten Dank auszusprechen.

1) F. Auerbach, Wied. Ann. **45**, 260, 1892.

2) F. Levinsohn-Lessing, Ber. d. Polytechn. Instit. St. Petersburg **3**, 116, 1905.

3) Rinne, N. Jahrb. f. Mineralogie **1**, 114, 1904.

4) Auf die Plastizität des Bleiglanzes wurde von Bauer (N. Jahrb. f. Mineralogie **1**, 138, 1882), Cesaro (ibid. **1**, 211, 1896), Murré (ibid. **1**, 123, 1898) hingewiesen.

Spuren irgendeines fremden Körpers abzuscheiden. Eine derartige Struktur ist, wie bekannt, homogenen reinen Substanzen und festen Lösungen (isomorphen Gemischen) eigen.

Die angeführte Umwandlung der Dendrite in polygonale Körner ist mit den analogen Erscheinungen vergleichbar, die beim Glühen fester Metallösungen auftreten, mit dem Unterschiede, daß die letzten viel mehr Zeit hierfür brauchen [1]).

Die Kamphenkristalle sind so weich, daß sie sich zwischen den Fingern leicht zerdrücken lassen.

Das technische Kamphen von Kahlbaum (Siedepunkt 158—158,5°, Schmelzpunkt 49,3°) mit dem spezifischen Drehungsvermögen in alkoholischer Lösung $\alpha_D = +57,4^0$ besitzt einen konstanten Fließdruck $= 0,03—0,05$ kg/mm², also den kleinsten aller Drucke, die wir bei den festen Körpern bei 15—20° beobachtet haben.

Eine ihrer Fließbarkeit nach sehr charakteristische Substanz ist auch der japanische oder *d*-Kampfer, für welchen wir folgende Fließdrucke erhalten haben:

$F = 1,60$ kg/mm² bei $D = 8,66$ mm, $d = 2,81$ mm
$F = 2,11$ „ „ $D = 15,25$ „ $d = 2,81$ „

Dank der Liebenswürdigkeit des Herrn P. J. Schestakow hatten wir die Möglichkeit, ein sehr reines Präparat *l*-Kampfer zu untersuchen, das in der Fabrik von A. A. Žukow durch Oxydation des *l*-Borneol aus dem Harz der sibirischen Tanne gewonnen wird.

Der für diese Substanz ermittelte Wert $F = 2,23$ kg/mm² (bei $D = 15,25$ mm) fällt, abgesehen von geringen Schwankungen, mit dem für *d*-Kampfer zusammen.

Dieselbe Zahl wurde auch für den inaktiven Kampfer (von Schering) und allgemein für Gemische erhalten, die durch Zusammenschmelzen von rechts- und links-Kampfer in verschiedenen Mengenverhältnissen hergestellt waren.

1) Flüssiges Kamphen löst Luft auf und scheidet sie beim Erstarren wieder aus, wobei ein einer Egge ähnliches Gebilde entsteht. Die feinen Bläschen des ausgeschiedenen Gases bleiben auf der Berührungsfläche der einzelnen Dendrite und Körner und verleihen dem erstarrten Kamphenblock ein trübes Aussehen. Nach einiger Zeit beginnen die Luftbläschen, infolge der hohen Plastizität des Kamphens, sehr langsam emporzusteigen und gelangen nach mehreren Monaten auf die Oberfläche, wobei die Kohlenwasserstoffmasse durchsichtig wie Glas wird, ohne ihre körnig-polygonale Struktur zu ändern. Offenbar verhält sich das kristallisierte Kamphen bei diesen Erscheinungen wie eine Flüssigkeit mit großem Reibungskoeffizienten.

Die von N. N. Jeffremow im Laboratorium des Polytechnischen Instituts zu St. Petersburg angestellten thermischen und mikrographischen Untersuchungen ergaben, daß beim Erstarren einer Schmelze aus rechts- und links-Kampfer isomorphe Gemische in allen Verhältnissen sich bilden. Aus dem Beispiele des Kampfers ist somit zu ersehen, daß das Fließdiagramm einer kontinuierlichen Reihe isomorpher Gemische optischer Antipoden aus einer geraden Linie besteht, die zu der Konzentrationsachse parallel verläuft (siehe Fig. 10).

Beim Pressen bildet sich im Druckgefäße aus den einzelnen Kampfer- oder Kamphenstücken ein vollkommen durchsichtiger Zylinder bzw. Strahl.

Einfluß der Beimengungen. Die Gegenwart fremder Stoffe als Beimengungen ist von großem Einfluß sowohl auf die Gestalt des

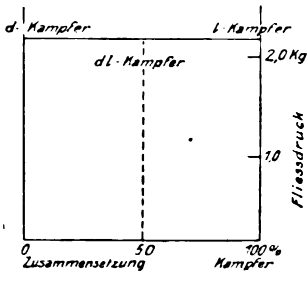


Fig. 10.

Diagramms, wie auch auf die numerischen Werte der Fließdrucke und der Härte. Es sind hier zwei Arten von Beimengungen zu unterscheiden: a) mechanische Einschlüsse fester oder flüssiger Körper und b) feste Lösungen.

Hygroskopische Feuchtigkeit erniedrigt den Fließdruck bedeutend. So gab ein Fluorkaliumpräparat, das etwas Wasser enthielt, eine Fließkurve vom Typus I mit dem Fließdruck 23 kg/mm^2, während das entwässerte Salz bei keinem mittels unserer Presse erreichbaren Drucke (bis zu 100 kg/mm^2) zum Fließen gebracht werden konnte. Auf indirektem Wege, und zwar aus den Härtezahlen nach Brinell berechnet sich der Fließdruck von Fluorkalium zu 123,8 kg/mm^2. Ein analoges Verhalten zeigen auch Silbernitrat, Kalisalpeter und andere Salze.

Die Entfernung der flüssigen und festen Beimengungen aus der Substanz wird mitunter von sehr charakteristischen Änderungen in der Gestalt des Fließdiagramms begleitet.

Besonders scharf ließen sich diese Veränderungen bei den Proben von Stearin- und Palmitinsäure beobachten (Fig. 11).

Palmitinsäure von Kahlbaum (Schmelzpunkt 62,6°) zeigte einen Fließdruck von 5,3 kg/mm² (Kurve I, Fig. 11); ein minder reines Präparat von einer anderen deutschen Fabrik zeigte hingegen einen viel geringeren Fließdruck, nämlich 1,25 kg/mm² (Kurve II, Fig. 11).

Ebenso ergab sich der Fließdruck der blättrig kristallisierten Stearinsäure von Kahlbaum (Schmelzpunkt 71,5°) zu 10,5 kg/mm², während wir bei einem Präparate von einer anderen Firma mit einem niedrigeren Schmelzpunkte den Wert 2,3 kg/mm² (Kurve IV, Fig. 11) erhielten.

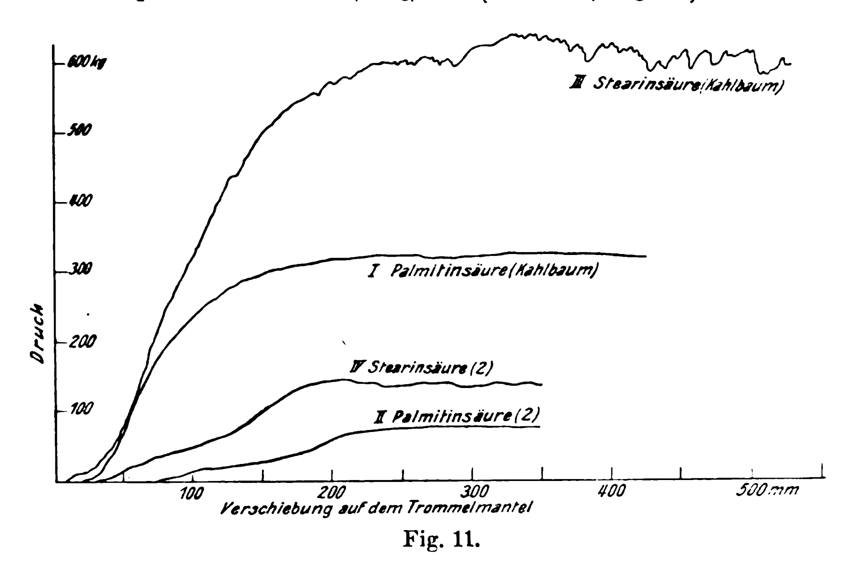


Fig. 11.

Fast dieselben Werte wie bei den Kahlbaumschen Präparaten erhielten wir auch bei den reinen Stearin- und Palmitinsäuren von Prof. A. A. Seizew, die uns in liebenswürdiger Weise von P. J. Schestakow zugestellt wurden.

Das zickzackförmige Diagramm III (Fig. 11) zeigt, daß reine Stearinsäure sich beim Fließen genau wie ein spröder kristallinischer Körper verhält. Im Einklang hiermit war der ausfließende Strahl kein zusammenhängender. Die Fließdruckerniedrigung der unreinen Stearin- und Palmitinsäuren ist höchstwahrscheinlich der Gegenwart von flüssiger Ölsäure zuzuschreiben, welche nach den in unserem Laboratorium gemachten Beobachtungen von A. Endelmann keine isomorphen Gemische mit den genannten Säuren bildet.

Von ganz anderem Charakter ist der Einfluß der zweiten Kategorie von Beimengungen, nämlich der festen Lösungen. Sowohl der Fließdruck wie die Härte werden durch sie bedeutend erhöht (siehe Kapitel VII).

Kapitel VI.

Binäre Systeme.

Härte- und Fließdruckdiagramme. Noch schärfer als unter dem Einfluß thermischer und mechanischer Vorgänge ändern sich die Fließdrucke und die Härte plastischer Körper beim Eintreten einer chemischen Reaktion zwischen diesen und anderen Substanzen, mit anderen Worten, bei Systemen, die aus zwei oder mehreren Komponenten bestehen. Der Zusammenhang zwischen der Härte und chemischen Zusammensetzung binärer Systeme sind zuerst für Metalllegierungen festgestellt worden, später jedoch hat es sich herausgestellt, daß dieselben Beziehungen auch bei den Derivaten der anderen Klassen chemischer Verbindungen bestehen [1]).

Sämtliche bis jetzt vorliegenden Angaben über die plastische Härte lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Bildung fester Lösungen und isomorpher Gemische ist mit einer Zunahme der Härte und der Fließdrucke verbunden.

2. Die Änderungen der Härte einer ununterbrochenen Reihe fester Lösungen lassen sich durch eine kontinuierliche Kurve, die ein Maximum besitzt, ausdrücken.

3. Die Härte eines Systems, das aus einer mechanischen Anlagerung der Komponenten besteht, ist eine lineare Funktion der Zusammensetzung.

4. Bei der Bildung fester Lösungen von plastischen Körpern wird der Temperaturkoeffizient der Härte oder der inneren Reibung größer als die entsprechenden Werte für die einfachen Körper und bestimmten Verbindungen, aus denen das System zusammengesetzt ist.

Bei den Metallegierungen sind die Diagramme der Härte und ihrer Temperaturkoeffizienten der Form nach den entsprechenden Diagrammen

---

1) N. Kurnakow u. S. Žemčužny, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **40**, 1067, 1908; Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 2, 1908; N. Nagornow, S. Žemčužny u. N. Kurnakow, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **42**, 1168, 1910; Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 241, 1911; J. Wrzesnewsky, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **43**, 1362, 1911; Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 95, 1911; N. Kurnakow u. J. Wrzesnewsky, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **43**, 1392, 1911; Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 89, 1911.

der elektrischen Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands reziprok (oder antibat[1]).

Mit Benutzung dieser Gesetze können wir die Änderungen der Härte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des binären Systems mit Hilfe der in Fig. 12 (I—III) und Fig. 13 (IV—V) dargestellten fünf typischen Diagramme ausdrücken.

Auf der Abszissenachse sind die Konzentrationen der Komponenten A und B in Gewichtsprozenten, und auf den Ordinaten die entsprechenden Werte der Leitfähigkeit und der Härte (oder der Fließdrucke) aufgetragen.

1. Diagramm I, Fig. 12, stellt den einfachsten Fall dar, daß die erstarrte Schmelze ein mechanisches Gemenge der Komponenten A und

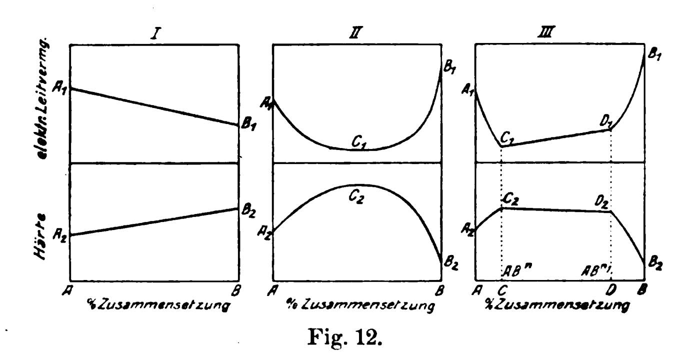


Fig. 12.

B ist, die sich in reinem Zustande abgeschieden haben. Die Geraden A_1B_1 und A_2B_2 zeigen, daß sowohl die elektrische Leitfähigkeit wie auch die Härte des Systems dem arithmetischen Mittel aus den entsprechenden Werten für die Komponenten gleich sind.

Am nächsten ist dieser Fall bei den Systemen *Zn—Sn*[2]) und *KBr—KF*[3]) realisiert, deren Härtediagramme aus Linien bestehen, die sehr wenig von den Geraden abweichen, welche die Punkte verbinden, die den Komponenten entsprechen.

---

1) Nach einem Vorschlag von R. Luther (Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 99, 1906) bezeichnet man als Symbat Kurven von analogen Formen, z. B. solche, die nach einer und derselben Seite konvex oder konkav sind. Kurven von entgegengesetzter Form, bei denen die Konvexität der einen der Konkavität der anderen entspricht, nennt man antibat.

2) Calvert u. Johnson, Dinglers polytech. Journ. **152**, 134, 1859; Le Chatelier, Revue générale des Sciences 1895, S. 538.

3) N. Kurnakow u. J. Wrzesnewsky, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **43**, 1392, 1911; Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 89, 1911.

Die notwendige Bedingung für die Anwendbarkeit des Diagramms I, Fig. 12, ist die, daß das erstarrte System sich in stabilem Zustande befinden muß, in Form körniger Aggregate von genügender Größe, wenn also die ausgeschiedenen Substanzen während der Kristallisation keine mechanischen Deformationen erleiden.

Unter solchen Bedingungen zeichnet sich das eutektische Gemisch durch keine besondere Eigenschaft von den Legierungen aus, die eine ähnliche Zusammensetzung haben. Indessen ist für die Metalle die Härtezunahme ein sehr empfindlicher Indikator derjenigen Spannungen, die durch Einwirkung mechanischer Kräfte eingetreten sind. Eine derartige Zustandsänderung kann als Folge einer raschen und gleichzeitigen Ausscheidung von feinen Kristallen beim Erstarren im eutektischen Punkte betrachtet werden. In Zusammenhang hiermit stehen die relativen Härtezunahmen, die von A. W. Sapožnikow[1]) gemeinsam mit J. Kanewsky und M. Sacharow bei den eutektischen Gemischen aus Antimon und Blei, Zinn und Blei und aus Zink und Kadmium ermittelt worden sind.

Spezielle Beobachtungen ergaben, daß man bei raschem Abschrecken binärer eutektischer Metallgemische Präparate erhalten kann, die einen hohen Dispersitätsgrad und eine beträchtliche Härtezunahme aufweisen. Bei langsamer Abkühlung hingegen liefern dieselben Systeme grobkörnige Aggregate, deren Härte dem geradlinigen Diagramm I, Fig. 12, entspricht.

2. Das Diagramm II, Fig. 12, entspricht der kontinuierlichen Reihe fester Lösungen von der allgemeinen Formel $AB^{0-\infty}$. Dasselbe ist durch zwei kontinuierliche Kurven $A_1 C_1 B_1$ und $A_2 B_2 C_2$ charakterisiert, von denen die erste ein Leitfähigkeitsminimum C_1, die zweite ein Härtemaximum C_2 besitzt. Das kennzeichnende Merkmal bei der Bildung fester Metallösungen ist, daß die elektrische Leitfähigkeit der Komponenten ab- und die Härte zunimmt.

Der Versuch zeigt ferner, daß das Anwachsen der Härte eine allgemeine Erscheinung ist und nicht nur festen Lösungen und isomorphen Gemischen der Metalle, sondern auch den salzartigen Verbindungen und organischen Substanzen eigen ist.

Maximale Punkte auf den Härte- und Fließdruckdiagrammen sind

---

1) A. Sapožnikow u. J. Kanewsky, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **38**, 246, 1906; **39**, 901, 1907; A. Sapožnikow, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **40**, 92, 1908; A. Sapožnikow u. M. Sacharow, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **39**, 647, 907, 1907.

von uns und von unseren Mitarbeitern bei einer ganzen Reihe isomorpher Systeme ermittelt worden:

$In—Pb$	$AgCl—AgBr$	$pC_6H_4Br_2—pC_6H_4Cl_2$
$Cu—Au$	$KBr—KJ$	$pC_6H_4BrCl—pC_6H_4Cl_2$
$Cu—Ni$	$KBr—KCl$	
$Ag—Au$.		

3. Diagramm III, Fig. 12, entspricht den Systemen, die eine Lücke CD in der Reihe der festen Lösungen aufweisen. Dieser Fall kann als eine Kombination der beiden vorigen Diagramme I und II angesehen werden. Die absteigenden Zweige A_1C_1 und B_1D_1 und die ansteigenden Zweige A_2C_2 und B_2D_2 weisen auf die kontinuierliche Abnahme der Leitfähigkeit und die Zunahme der Härte bis zu den

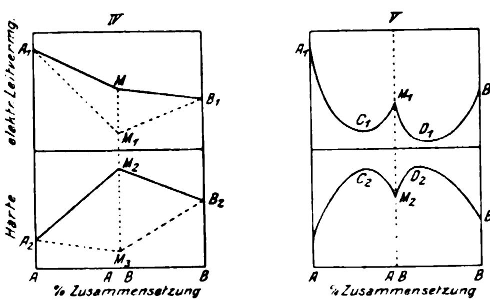


Fig. 13.

Grenzkonzentrationen der festen Lösungen in den Punkten C und D hin. Die geradlinigen Abschnitte C_1D_1 und C_2D_2 entsprechen den Legierungen im Diskontinuitätsgebiete CD, die ein mechanisches Gemenge der festen Grenzlösungen darstellen.

Von den am besten bekannten Metallkombinationen gehören zu diesem Typus die eingehend untersuchten Kupfer-Silberlegierungen[1]).

Das Diagramm IV, Fig. 13, ist durch das Vorliegen einer bestimmten chemischen Verbindung mit einer festen Phase von der unveränderlichen Zusammensetzung AB charakterisiert. Die Lage der Punkte M und M_1 zeigt, übereinstimmend mit dem experimentellen Befunde, daß die Leitfähigkeit des Körpers AB zwischen der der Komponenten oder etwas unterhalb liegen kann.

Die Härte der Verbindung AB ist verschieden: sie kann sowohl dem Maximum M_2, wie auch dem Minimum M_3 entsprechen.

1) N. Kurnakow, N. Puschin u. M. Senkowsky, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **42**, 733, 1910; Zeitschr. f. anorg. Chem. **68**, 123, 1910.

Die Geraden, welche die Punkte M_1, M_2 und M_2, M_3 mit den Punkten A_1, A_2 und B_1, B_2 verbinden, weisen, gemäß dem Diagramm I, Fig. 12, auf mechanische Gemenge der Verbindung AB mit den Komponenten A und B hin.

Diagramm V, Fig. 13, ist eine Modifikation der vorigen mit dem Unterschiede, daß die Verbindung AB ununterbrochene feste Lösungen oder isomorphe Gemische mit den Komponenten A und B bildet. Demnach müssen wir hier (siehe die Besprechung des Diagramms II), anstatt der geradlinigen Strecken des Diagramms IV, kontinuierliche Kurven $A_1M_1C_1$ und $M_1D_1B_1$ mit den Leitfähigkeitsminimis C_1, D_1 und die Kurven $A_2C_2M_2$ und $M_2D_2B_2$ mit den Härtemaximis C_2, D_2 erhalten. Wie aus der Figur ersichtlich, kommen der bestimmten Verbindung AB ein relatives Leitfähigkeitsmaximum M_1 und ein Härteminimum M_2 zu. Sämtliche oben angeführten typischen Diagramme I—V (Fig. 12—13) sind zurzeit auf experimentellem Wege realisiert worden. Dank diesem Umstande haben wir die Möglichkeit, das Studium der Härte, der Fließdrucke und der elektrischen Leitfähigkeit auf die Erforschung der verschiedenartigsten und mitunter sehr komplizierten Fälle chemischer Wechselwirkung anzuwenden.

Ohne auf das ganze bei diesen Arbeiten gewonnene Material einzugehen, wollen wir einige allgemeine Beziehungen hervorheben, die bei der Bildung:

1. fester Lösungen

und 2. bestimmter chemischer Verbindungen obwalten.

Kapitel VII.

Feste Lösungen.

Unter festen Lösungen versteht man kristallinisch-feste Phasen von veränderlicher Zusammensetzung; die Einführung dieses Begriffs ist mit dem unsterblichen Namen van t' Hoffs verbunden[1]).

Eine allgemeine und charakteristische Eigenschaft dieser der Zusammensetzung nach komplizierten Phasen, die zu den verschiedenartigsten Körperklassen gehören, ist das Anwachsen der Härte und der Fließdrucke verglichen mit den entsprechenden Werten der Komponenten.

Sehr anschauliche Beispiele hierfür bilden die Fälle, bei denen der Eintritt einer flüssigen Substanz — wie z. B. des Quecksilbers — in die Zusammensetzung der festen Phase die Härte des lösenden Metalls (des Bleies, Zinns, Silbers und anderer) erhöht.

---

1) Van t' Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 322, 1890.

Tabelle 8.

Legierungen des Bleies mit Quecksilber.

Atomproz. *Hg*	Fließdruck kg/mm²	Bemerkungen
0	12,4	Durchmesser des Kolbens = 8,66 mm
3	24	„ der Öffnung = 2,81 mm
5	26	
8	28	
10	29	
15	24,5	
20	18,5	
25	12,5	
30	10	
35	8	
40	5	

Aus Fig. 14 und Tabelle 8, die nach den Beobachtungen von M. Senkowsky zusammengestellt sind, geht hervor, daß durch Zusatz von Quecksilber zu Blei der Fließdruck des letzteren allmählich steigt und bei 10 Proz. *Hg* ein Maximum (29 kg/mm²) erreicht. Daß Queck-

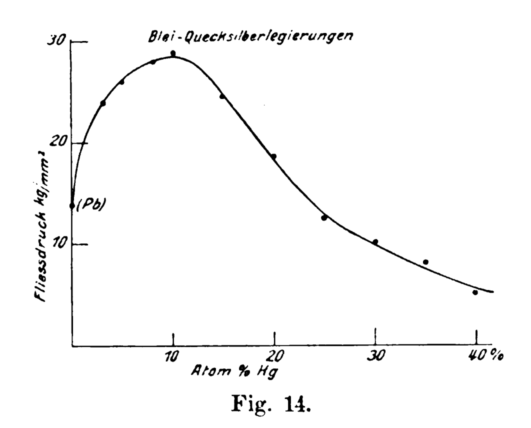


Fig. 14.

silber mit Blei feste Lösungen bis zu 35 Atomproz. *Hg* bildet, ist durch die thermischen und mikrographischen Beobachtungen von Fay [1]) und N. A. Puschin [2]) nachgewiesen.

1) Fay u. North, Amer. Chem. Journ. **25**, 216, 1901.

2) N. Puschin, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **34**, 864, 1902; Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 169, 1904.

Eine ganz analoge Härtezunahme des Zinns wird bei der Bildung fester Zinnamalgame beobachtet.

Härte in Brinell (H); $P = 50$ kg, $D = 10$ mm.

Atomproz. Hg	0	1	2	5	10
Härte	4,6	7,5	12,3	12,2	9,5

N. Puschin und van Heteren[1]) haben mit Sicherheit festgestellt, daß Zinn mit Quecksilber feste Lösungen bis zu 6 Atomproz. Hg bildet.

Allgemein wird durch Auflösen einer weichen Komponente in einer festen die Härte der letzteren erhöht. Diese Erscheinung wurde bei einer ganzen Reihe fester Lösungen, wie z. B. von Thallium und Indium in Blei, Gold in Kupfer, Kupfer in Nickel, Jod- und Bromkalium in Chlorkalium, $pC_6H_4Br_2$ in $pC_6H_4Cl_2$, Palmitinsäure in Stearinsäure usw. quantitativ untersucht.

Umgekehrt kann die Zunahme der Härte einer homogenen festen Phase durch die Anwesenheit fremder Körper als anschaulicher Beweis für das Vorliegen einer festen Lösung dienen. Hierdurch wird der große Unterschied erklärt, der zwischen der Härte des synthetisch hergestellten Bleiglanzes PbS (28,9 kg/mm²) und des natürlichen Minerals aus der Grube „Diana" (Distrikt Semipalatinsk), welches durch die Sulfide anderer Metalle verunreinigt ist, besteht. Übereinstimmend hiermit sind die Versuchsergebnisse von Salday, wonach synthetischer Bleiglanz feste Lösungen von geringer Konzentration (2—3 Proz.) mit Ag_2S, Cu_2S, $PbTe$, FeS zu bilden vermag, wobei die Härte merklich (von 28,9 auf 34,8—41 kg/mm²) steigt.

Die Härte- und Fließdruckszahlen als Charakteristik der Reinheit der Metalle.

Infolge der außerordentlich entwickelten Fähigkeit zur Bildung fester Lösungen sind die Metalle um so weicher, je weniger Beimengungen sie enthalten.

Als anschauliches Beispiel hierfür kann das metallische Blei dienen, dessen Fließdruck, nach unseren Messungen, 8,8—12,4 kg/mm² beträgt; für die Härte derselben Proben fanden wir in Übereinstimmung mit den Angaben von A. W. Sapožnikow und anderen Forschern den

1) van Heteren, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42, 169, 1904.

Wert 3,8—4,2 kg/mm² ($P = 100$ kg, $D = 10$ mm). Als wir aber das Blei, Marke „Kahlbaum", untersuchten, fanden wir einen viel geringeren Fließdruck, 6,8 kg/mm² und ebenso eine geringere Härte von 2,7 bis 3,0 kg/mm². Das Blei „Kahlbaum" ist ein ziemlich kostspieliges Präparat, das durch Reduktion chemisch reiner Salze hergestellt ist; es enthält nach F. Mylius nur 0,002 Proz. Beimengungen (Kupfer und Eisen)[1]).

Es ist interessant, daß die elektrische Leitfähigkeit des Bleies „Kahlbaum" ($4{,}702 \cdot 10^4$) von der Leitfähigkeit ($4{,}651 \cdot 10^4$ [2])) der von uns früher untersuchten Proben desselben Metalls (aber von anderer Herkunft) sehr wenig abweicht. Es folgt hieraus, daß der Fließdruck sowie die Härte mitunter ein noch empfindlicheres Mittel für die Bestimmung des Reinheitsgrades ist, als die elektrische Leitfähigkeit, welche bekanntlich die geringsten Spuren der festen Lösungen in Metallen angibt.

Daher ist es auch begreiflich, daß man um so geringere Härtezahlen für ein Metall erhält, je mehr man das Reinigungsverfahren vervollkommnet. So beträgt die Härte des geglühten elektrolytischen Eisens[3]) in Brinell 42—49 kg/mm², während das Puddeleisen aus der Fabrik Satkin im Ural, das 0,331 Proz. Beimengungen enthält, eine Härte von 85 kg/mm² besitzt.

Das elektrolytische Kupfer von Rosenkranz in St. Petersburg zeigte eine Härte von 29,1—32,4 kg/mm² anstatt der von uns früher für dieses Metall angenommenen Zahlen 35—40 kg/mm².

Die allgemeine Gesetzmäßigkeit, daß in einem binären System bei lückenlosen festen Lösungen die Härte stets zunimmt, kommt im Diagramm II, Fig. 12, deutlich zum Ausdruck. Die nähere Untersuchung der Systeme von diesem Typus ist von großer Bedeutung für die Erkenntnis der Natur der festen Lösungen, da sie uns gestattet, deren Bildungs- und Zerfallsbedingungen zu verfolgen, und ergibt ferner die Möglichkeit, in das Wesen der Härte plastischer Körper tiefer einzudringen.

---

1) F. Mylius, Reinheitsgrad käuflicher Metalle, Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 421, 1912.

2) N. Kurnakow u. S. Žemčužny, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **41**, 1185, 1909; Zeitschr. f. anorg. Chem. **46**, 152, 1909; N. Stepanow fand die Leitfähigkeit des gewöhnlichen Kahlbaumschen Bleies zu $4{,}746 \cdot 10^4$ bei 25° (Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **40**, 1440, 1908; Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 209, 1908).

3) Die Präparate wurden von Herrn Guttmann im Laboratorium für Elektrochemie des Polytechn. Instituts zu St. Petersburg dargestellt.

1. Zerfall der festen Lösungen.

Die Stabilität fester Lösungen als Gleichgewichtssysteme bei verschiedenen Temperaturen hängt nach dem Le Chatelier-van't Hoffschen Prinzipe von der Bildungswärme ab.

Isomorphe Gemische und feste Lösungen, die sich aus ihren Komponenten unter Wärmeentwicklung bilden, bleiben bei Temperaturerniedrigung unverändert. Dies ist bei den isomorphen Gemischen $K_2SO_4 — (NH_4)_2SO_4$ und $KClO_4 — KMnO_4$ der Fall, deren Bildungswärme von Sommerfeldt untersucht worden ist[1]).

Hingegen sind feste Lösungen mit merklicher Wärmeabsorption bei niedrigen Temperaturen unbeständig und haben das Bestreben zu zerfallen. Zu dieser Kategorie gehören die in den letzten Jahren untersuchten Systeme:

$NaCl — KCl$ $KCl — KBr$ $KCl — RbCl$
$NaBr — KBr$ $KBr — KJ$
$NaJ — KJ$ $KJ — KCl$ [2]).

Isomorphe Gemische, die unter geringer Wärmeabsorption entstehen, wie z. B. $KCl — KBr$, $KBr — KJ$, zerfallen in festem Zustande sehr langsam; dieser Prozeß erfordert zu seiner Beendigung viele Tage oder Monate[3]).

Die Fließdrucks- und Härtediagramme gestatten diesen Zerfall mit großer Anschaulichkeit zu verfolgen, wie es aus dem Beispiele des Systems $KBr — KJ$ zu ersehen ist (Fig. 15).

Die Schmelzkurve ABC dieser Salze[4]) ist eine kontinuierliche Linie mit einem Minimum, die darauf hinweist, daß sich bei der Kristallisation der Schmelze feste Lösungen oder isomorphe Gemische

1) Sommerfeldt, N. Jahrb. f. Mineralogie, Beil.-Bd. 13, S. 434, Berlin 1900.

2) N. Kurnakow u. S. Žemčužny, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **38**, 49, 1906; Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**, 186, 1907; S. Žemčužny u. F. Rambach, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **41**, 1785, 1909; Zeitschr. f. anorg. Chem. **65**, 403, 1910; J. Wrzesnewsky, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **43**, 1376, 1911; Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 105, 1911; G. Bruni e M. Amadori, Atti d. Reale Istituto Veneto di Scienze **71**, 251, 1911.

3) Isomorphe Gemische von KCl und $RbCl$, die sich unter sehr geringer Wärmeabsorption bilden (60 bis zu 190 cal auf 1 g/Mol), behielten ihre Durchsichtigkeit und zeigten nach 2½ Jahren keine Spuren von Veränderungen (S. Žemčužny u. F. Rambach).

4) J. Wrzesnewsky, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **43**, 1380, 1386, 1911; Zeitschr. f. anorg. Chem. **74**, 110, 114, 1911; Amadori e Pampanini, Rend. d. R. Accad. d. Lincei (5) **20**, 574, 1911; siehe auch Ruff u. Plato, Ber. d. D. Chem. Gesellsch. **36**, 2657, 1903.

in allen Mengenverhältnissen bilden[1]. Auf den Abkühlungskurven treten nur Haltepunkte auf, die dem Übergang der flüssigen Phase in die feste entsprechen; sonst lassen sich keine Verzögerungen beobachten. Dies besagt, daß bei der Abkühlung der Schmelze selbst bis auf Zimmertemperatur noch kein Zerfall der festen Lösungen eintritt. Mit

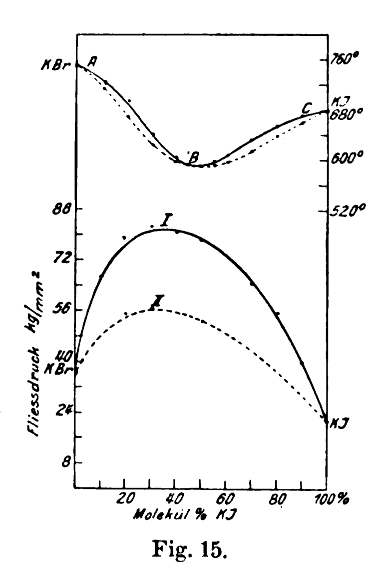


Fig. 15.

der Zeit jedoch beginnen sie zu zerfallen, wie es aus den folgenden Angaben von J. Wrzesnewsky hervorgeht:

	Bildungswärme 1 g/Mol der festen Lösung
a) Ein Gemisch aus 50 Molproz. KJ + 50 Molproz. KBr; ziemlich rasch abgekühlt	— 580 cal
b) Dasselbe Gemisch nach 1½ monatlicher Aufbewahrung bei Zimmertemperatur	— 230 cal

Je weiter also der Zerfall der festen Lösung fortschreitet, je mehr sich die Legierung einem mechanischen Gemische der Komponenten nähert, um so geringer wird die Bildungswärme[2].

1) Siehe Note 4 auf Seite 49.

2) Bruni u. Amadori (Atti del R. Istituto Veneto di Scienze **2**, 252, 1911) fanden für ein Gemisch von 50 Molproz. KBr + 50 Molproz. KJ die Bildungswärme = — 392 cal, ein Wert, der zwischen den oben angeführten Zahlen von J. Wrzesnewsky liegt.

Gleichzeitig tritt auch eine Fließdruckerniedrigung auf. Das Diagramm frisch hergestellter Legierungen besteht aus einer kontinuierlichen Kurve (I, Fig. 15) mit einem Maximum (82 kg/mm²) bei etwa 35 Molproz. *KJ*, das den entsprechenden Wert für die schwerer fließbare Komponente — *KBr* — (36 kg/mm²) um mehr als das Zweifache übertrifft. Nach fünfwöchentlicher Aufbewahrung bei Zimmertemperatur nahm der Fließdruck beträchtlich ab, und zwar von 82 kg/mm² auf 54 kg/mm² (die punktierte Linie II, Fig. 15).

Der Zerfallsprozeß zeigte sich auch an dem Aussehen der Kristalle der isomorphen Mischung: die ursprünglich vollkommen durchsichtige Substanz bekommt allmählich eine hellblaue Opaleszenz, wird nachher trübe und verwandelt sich schließlich in eine emailleartige Masse.

Die Verringerung der Fließdrucke der festen Lösung in Abhängigkeit von der Zeit ist offenbar mit der allmählichen Zunahme der Korngröße der Zerfallsprodukte oder mit der Abnahme ihres Dispersionsgrades eng verbunden. Die höchsten Fließdrucke zeigen die durchsichtigen Substanzen, die einen sehr hohen Dispersitätsgrad besitzen. Hieraus folgt, daß die isomorphen Gemische *KBr* — *KJ* als verschiedene Stadien kolloidaler Lösungen betrachtet werden können, die von zwei festen Stoffen gebildet sind [1]).

Derartige Systeme kommen sehr häufig unter den verschiedenartigsten Klassen chemischer Verbindungen vor. Die ersten Angaben über die Existenz kolloidal-disperser Bildungen in den festen Lösungen verdankt man Benedicks [2]) und Wolfgang Ostwald [3]). Benedicks machte darauf aufmerksam, daß die eine der Strukturkomponenten des gehärteten kohlenstoffhaltigen Stahls — der Troostit — als eine kolloidale Lösung von Zementit in α-Eisen angesehen werden kann. Auch hier ist die Umwandlung des Martensits in Troostit und sodann in Sorbit-Perlit-Strukturformen von einer Härteabnahme begleitet.

Analog den *KBr* — *KJ* verhalten sich *KCl* — *KBr*, *KCl* — *KJ*,

---

1) Siehe die private Mitteilung des einen von uns an P. v. Weimann, Zeitschr. f. Chem. u. Industrie der Kolloide **7**, 35, 1910.

2) Benedicks, Zeitschr. f. phys. Chem. **52**, 733, 1905; Koll. Zeitschr. **7**, 290, 1910.

3) Wo. Ostwald, Koll. Zeitschr. **4**, 291, 332, 1909; **6**, 154, 1910; Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie, S. 96; siehe auch P. v. Weimann, Koll. Zeitschr. **7**, 35, 1910; **8**, 64, 1911; Bruni, Atti e Memorie d. R. Accad. di scienze in Padova, Vol. 27, 1911; Bruni e Meneghini, Atti d. R. Istituto Veneto di scienze (2) **72**, 195, 1911; Internat. Zeitschr. f. Metallographie **2**, 26, 1912; Carpenter, Rev. de Metal. **9**, 260, 1912.

sowie die lückenlosen isomorphen Gemische von Stearin- und Palmitinsäure.

Die von A. Endelmann erhaltenen Zahlen für die Fließdrucke des letztgenannten Systems sind in Tabelle 9 und Fig. 16 wiedergegeben.

Für die Messungen wurden die sehr reinen Stearin- und Palmitinsäurepräparate von Kahlbaum (siehe Kapitel V) angewandt. Das obere Diagramm der Fig. 16 bezieht sich auf die Fließdrucke frisch hergestellter Gemische und besteht aus einer kontinuierlichen Kurve mit einem Maximum, das isomorphen Gemischen in allen Mengenverhältnissen eigen ist. Nach $1\frac{1}{2}$ Monate langem Stehen bei Zimmertemperatur nahm der Fließdruck deutlich ab (die untere punktierte

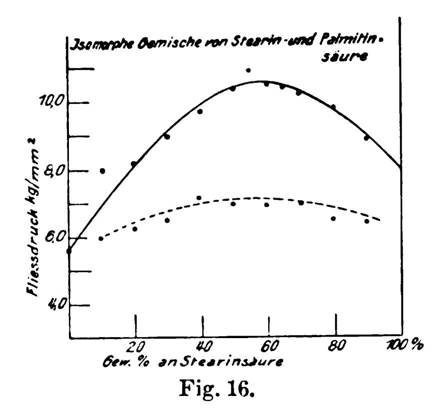


Fig. 16.

Linie der Fig. 16), was auf den Zerfall der isomorphen Gemische hindeutet[1])

In großem Maßstabe vollzieht sich der Zerfallsprozeß der isomorphen Gemische von Kalium- und Natriumsalzen in der Natur und zwar in den Gesteinen, die die Minerale der Feldspatgruppe enthalten. Verschiedene Stufen dieses Zerfalls zeigt das Mineral Perthit, das aus einem Gemische von Albitlamellen $Na_2Al_2Si_6O_{16}$ und den entsprechenden Kaliumfeldspaten $K_2Al_2Si_6O_{16}$ — Orthoklas und Mikroklin — besteht.

Die Messungen der Härte und der Fließdrucke bieten uns eine

1) Ein Gemisch aus Stearin- und Palmitinsäure unter dem Namen Stearin wird zur Kerzenfabrikation verwendet. Offenbar muß der erwähnte Zerfallsprozeß die Festigkeit und die anderen mechanischen Eigenschaften der Substanz der Kerze beeinträchtigen.

Tabelle 9.

Fließdrucke isomorpher Gemische von Stearin- und Palmitinsäure.

Gehalt an Stearinsäure		Fließdruck in kg/mm²		Bemerkungen
Gewichtsproz.	Molproz.	Frisch hergestelltes Gemisch	Nach Aufbewahren während 1½ Monate	
100	100	8,0	—	Durchmesser des Kolbens
90	88,79	8,9	6,3	$D = 8{,}66$ mm
80	78,37	9,8	6,5	Durchmesser der Ausfluß-
70	67,77	10,2	7,0	öffnung $d = 2{,}81$ mm
65	62,46	10,4	—	Versuchstemperatur 15—16°
60	57,49	10,5	6,9	Schnelligkeit der Senkung der
55	52,49	10,9	—	Hauptschraube der Presse
50	47,44	10,4	7,0	= 0,25 mm pro Minute.
40	37,33	9,7	7,2	
30	27,77	9,0	6,5	
20	18,23	8,2	6,3	
10	9,06	6,0	8,0	
0	0	5,6	—	

allgemeine und sehr empfindliche Methode zum Studium der verschiedenen Übergangsstadien der festen Lösungen in den dispers-kolloidalen Zustand. Die allmähliche Zunahme der Fließdrucke mit abnehmender Korngröße legt den Gedanken nahe, daß der homogenen Phase der festen Lösungen, welche die maximale Härte besitzt, ein hoher Dispersitätsgrad zukommt, der mit Hilfe unserer Mikroskope nicht feststellbar ist.

Zu einem analogen Schlusse auf die molekulare Inhomogenität der festen metallischen Lösungen ist auch N. J. Stepanow[1]) auf Grund seiner Untersuchungen über den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstands von Metallegierungen gekommen. Er fand nämlich, daß die Bildung fester Lösungen eine Erniedrigung des Temperaturkoeffizienten herbeiführt, während bei den intermetallischen Verbindungen oder Metalloiden der Wert desselben nahezu derselbe ist, wie bei den reinen Metallen.

Die Elektronentheorie sieht in der molekularen Inhomogenität der

1) N. J. Stepanow, Elektrische Leitfähigkeit von Metallegierungen, S. 196, St. Petersburg 1911; Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **44**, 997, 1912; Zeitschr. f. anorg. Chem. **78**, 1, 1912.

festen Lösung die Ursache dieser Erniedrigung und erklärt sie durch das Auftreten von akzessorischen Widerständen an den Grenzen der ungleichartigen Elemente des Leiters.

Von diesen Widerständen, die mit der Korngröße oder mit dem Dispersitätsgrad der Substanz eng verbunden sind, kann auch die Zunahme der Fließdrucke abhängen, die den festen Metallösungen eigen ist. Einen in dieser Hinsicht sehr interessanten Versuch, die Elektronentheorie auf die Fließerscheinungen der Metalle anzuwenden, ermöglicht die Hypothese von J. Stark[1]) über die Struktur des chemischen Atoms.

2. Elastizitätsmodul und Relaxationszeit der festen Lösungen.

Im Kapitel IV wurde gezeigt, daß bei den plastischen Stoffen zwischen den Härtezahlen H und dem Koeffizienten der inneren Reibung η ein direkter Zusammenhang besteht. Anderseits ist nach der Relaxationstheorie von Maxwell:

$$\eta = ET,$$

wo E der Joungsche Modul und T die Relaxationszeit bedeutet. Offenbar wird bei der Bildung fester Lösungen die Zunahme der Härte H und somit auch die der inneren Reibung η entweder:

1. von der Zunahme des Elastizitätsmoduls E,
oder 2. „ „ „ der Relaxationszeit T,
oder 3. „ „ „ der beiden Größen E und T gleichzeitig abhängig sein.

Eine nähere Untersuchung der Bedingungen, welche diese Änderungen von E und T bestimmen, dürfte wohl Aufschluß geben über das Wesen der inneren Reibung und der Härte.

Aus den neueren experimentellen Daten geht hervor, daß der Elastizitätsmodul einer metallischen Lösung sich wenig gegenüber dem entsprechenden Werte des lösenden Metalls ändert; in manchen Fällen (Messing, Bronze, Stahl) wird sogar eine Abnahme desselben beobachtet. Indessen stimmen diese Angaben nicht immer überein und beziehen sich ferner auf Objekte verschiedener Herkunft und verschiedener mechanischer und thermischer Behandlung.

Um einiges Material zur Entscheidung dieser Frage zu gewinnen, untersuchten wir die Härte und die Elastizitätsmoduli der Kupfer-

---

1) J. Stark, Phys. Zeitschr. **9**, 85, 1908; **13**, 585, 1912; dieses Jahrbuch **9**, 188, 1912; vgl. Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. **80**, 687, 1912; Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 584, 1912.

Nickellegierungen, die, wie bekannt, eine ununterbrochene Reihe fester Lösungen oder isomorphe Gemische umfassen [1]).

Der Elastizitätsmodul wurde aus der Ausdehnung von Drähten bestimmt, die vor der Messung im elektrischen Ofen bei 700° vollständig ausgeglüht waren [2]).

Die erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 10 wiedergegeben und in Fig. 17 graphisch dargestellt.

Tabelle 10.

Härte und Elastizitätsmodul isomorpher Gemische von Kupfer mit Nickel.

Gehalt an Nickel in Gewichtsproz.	Härte kg/mm²	Elastizitäts-modul kg/mm²	Bemerkungen
0	32,4	11110	Durchmesser der Kugel
10	43,8	11948	= 9,52 mm
20	54,1	12590	Druck = 485 kg
30	66,2	13492	Geglüht bei 700°
39,7	72,1	14569	
45,6	81,3	14855	
59	77,3	16710	
72	65,6	17150	
80	74,8	18846	
89,4	62,3	18182	
100	62,8	20100	

In Übereinstimmung mit den früheren sklerometrischen Messungen [3]) besitzt die Härtekurve *ABC* ein deutlich ausgeprägtes Maximum *B*, das zwischen 47 und 50 Proz. *Ni* liegt. Die maximale Härte = 81,3 kg/mm² ist bedeutend größer als die entsprechenden Werte für reines Kupfer (32 kg) und reines Nickel (62,8 kg).

Der Elastizitätsmodul wächst bei den isomorphen Gemischen von reinem Kupfer bis zu Nickel (von 11110 bis zu 20540 kg/mm² [2]), und

---

1) N. Kurnakow u. S. Žemčužny, Ber. d. Polytechn. Instit. zu St. Petersburg **6**, 559, 1906; Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **39**, 211, 1907; Zeitschr. f. anorg. Chem. **54**, 149, 1907; Tammann u. Guertler, Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**, 27, 1907.

2) N. Kurnakow u. J. Papke, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **45**, 156, 1913.

3) N. Kurnakow u. S. Žemčužny, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **40**, 1079, 1908; Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 12, 1908.

seine Änderungen lassen sich durch die Gerade *EF* ausdrücken. Hierdurch werden die Angaben von Guillaume[1]) und Lessing[2]) bestätigt, daß der Elastizitätsmodul der Kupfer-Nickellegierungen sich nach der Mischungsregel aus den entsprechenden Werten für die Metallkomponenten berechnen läßt. Setzt man zu Nickel Kupfer hinzu, das eine geringere Härte und einen geringeren Elastizitätsmodul besitzt, so nimmt die Härte zu, der Elastizitätsmodul aber ab.

Hieraus ist zu folgern, daß die Zunahme der Härte und des Koeffizienten der inneren Reibung der festen Lösungen, die ein Härte-

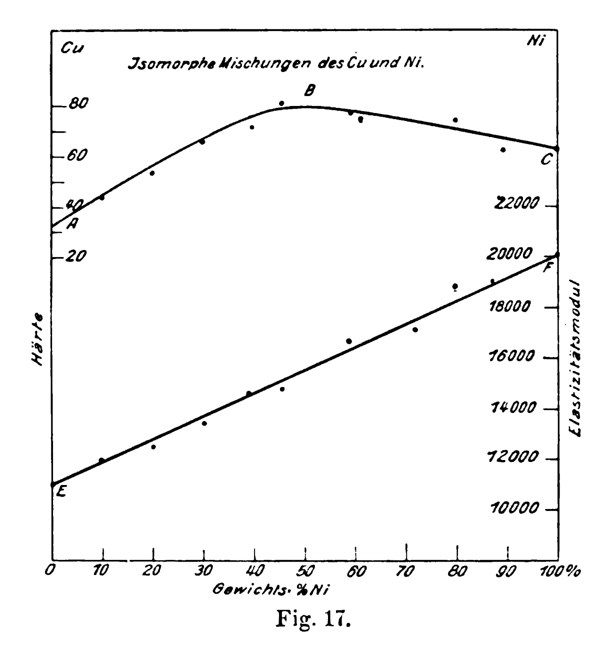


Fig. 17.

maximum besitzen, nicht von der Zunahme des Elastizitätsmoduls *E*, sondern von der der Relaxationszeit abhängt.

Diese Schlußfolgerung wird bei einer ganzen Reihe fester Eisen-Kupferlösungen bestätigt (Messing, Bronze, Stahl), die eine ausgedehnte praktische Verwendung finden. Es ist sehr charakteristisch, daß gehärteter kohlenstoffhaltiger Stahl, der sich durch seine große Härte

1) Guillaume, Recherches sur le nickel et ses alliages, p. 12, Paris 1898, Gauthier-Villars.

2) A. Lessing, Über die Elastizität einiger Kupfer-Nickellegierungen, Diss., Berlin 1900.

auszeichnet, einen kleineren Elastizitätsmodul besitzt als weiches Eisen [1]).

Die Relaxationszeit kann als Maß für die Sprödigkeit eines festen Körpers angesehen werden (siehe Kap. IV); daher **muß die Zunahme der Härte fester Lösungen, die ja durch das Anwachsen der Relaxationszeit bedingt ist, eine Vergrößerung der Sprödigkeit derselben zur Folge haben.**

Dieser Schluß wird durch die Erfahrung vollkommen gerechtfertigt. So erweisen sich z. B. die isomorphen Kupfer-Nickelgemische mit einem Gehalt 40—70 Proz. *Ni*, die nach dem Diagramm (Fig. 17)

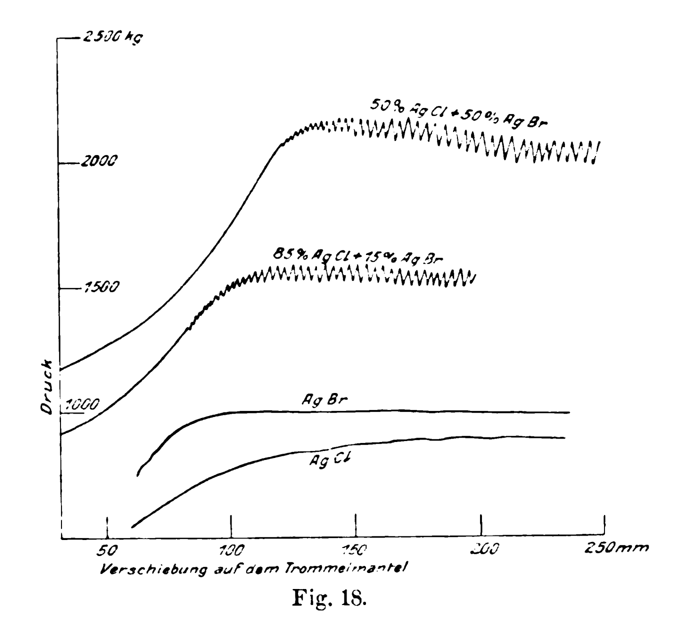


Fig. 18.

die maximale Härte besitzen, beim Walzen und Strecken als viel spröder als die reinen Metalle. Aus demselben Grunde wird der Abschreckungsprozeß kohlenstoffhaltigen Stahls von einer großen Sprödigkeitszunahme begleitet.

Auf dem Diagramme der Gemische von Chlor- und Bromsilber (Fig. 18) läßt sich sehr deutlich nicht nur das Ansteigen der Fließdrucke bei der Bildung isomorpher Gemische verfolgen, sondern auch

1) **Benedicks**, Recherches physiques et physico-chimiques sur l'acier au carbone, p. 57, Thèse, Uppsala 1904.

die besonderen Änderungen der Fließkurven, was ebenfalls auf die Vergrößerung der Sprödigkeit dieser Substanzen hinweist.

Während nun reines *AgCl* und *AgBr* Diagramme vom Typus I (Fig. 3) liefern, welche normalen plastischen Körpern eigen sind, geben isomorphe Gemische dieser Salze zickzackförmige Kurven, welche die Übergangsformen zu den Diagrammen der typisch spröden Substanzen (siehe Fig. 5, 7) darstellen.

Für die Technik sind die festen Metallösungen von großem Interesse, deren Härtezunahme hauptsächlich durch das Anwachsen des Elastizitätsmoduls bedingt ist. Solche Körper müssen fest sein, ohne daß ihre Sprödigkeit erheblich gesteigert wird. Das Studium dieser interessanten Körperklasse ist eine der wichtigsten Aufgaben für die weiteren experimentellen Untersuchungen. Die Messungen der Elastizitätsmoduli fester Lösungen und isomorpher Gemische setzen uns in den Stand, die Genesis der Eigenschaft der Härte und ihre Beziehungen zur Plastizität und Sprödigkeit quantitativ zu verfolgen.

Kapitel VIII.

Bestimmte chemische Verbindungen.

In vielen Fällen, wo die Bildung einer bestimmten chemischen Verbindung von einem Verlust an innerer Energie der reagierenden Stoffe begleitet wird, beobachten wir, daß die Härte steigt und zwar so, daß ihr Wert den des härteren der Komponenten übertrifft.

Diesem Verhalten entspricht das Diagramm IV (Fig. 13), wo die bestimmte Verbindung AB ein Härtemaximum M_2 besitzt, das auf dem Schnittpunkte der Geraden A_2M_2 und M_2B_2 liegt.

Tabelle 11.

	Härte in Brinell in kg/mm²		
	der binären Verbindung	der Komponenten	
$SnMg_2$	72—76	*Sn* 4,8—5,0	*Mg* 22—25
AgMg	68—76	*Ag* 23,2—26,0	*Mg* 22—25
CdMg	52	*Cd* 15,1	*Mg* 22—25
CdAg	74,1	*Cd* 15,1	*Ag* 23,2—26,0
Ag_2Te	25,8	*Te* 18,4	*Ag* 23,2—26,0
PbTe	30—31,8	*Te* 18,4	*Pb* 3,8—4,2
Cu_2Sb	163,2	*Cu* 29,1—32,4	*Sb* 32,5—34,0
Ag_3Sn	62,5	*Ag* 23,2—26,0	*Sn* 4,8—5,0

Derartige Beispiele sind unter den intermetallischen Verbindungen oder Metalliden sehr verbreitet. In unserer Abhandlung: „Härte fester Metallösungen und bestimmter chemischer Verbindungen“ [1]) sind die am meisten charakteristischen Beobachtungen auf diesem Gebiete angeführt; allerdings konnten wir damals die Härte nur annähernd und zwar in den Einheiten der Mohsschen Skala angeben.

Jetzt sind wir imstande, genauere Zahlen mitzuteilen. Tabelle 11 und 12 enthalten die Härtezahlen in Brinell und die Fließdrucke für einige binäre Systeme und deren Komponenten.

Tabelle 12.

	Fließdruck in kg pro qmm			
	der binären Verbindung	der Komponenten		
$NaHg_2$ . .	57,7	Na 0,28	Hg flüssig	
$NaCl$ . . .	72,0	Na 0,28	Cl Gas	$t = 15{,}17^0$
KJ	31,0	K 0,22	J 10,5—11,9	

Die Zahlen der Tabelle 10 und 11 sind unter gleichen Bedingungen erhalten worden und lassen daher einen quantitativen Vergleich zu. Bei der Bildung des typischen Salzes — z. B. von Natriumchlorid — aus den Elementen, steigt der Fließdruck außerordentlich an: er wird 450 mal so groß als der des Natriums, das die härteste Komponente der Verbindung ist. Bei den eigentlichen Metalliden ist die Zunahme der plastischen Härte eine viel geringere.

Zum Unterschied von festen Lösungen hängt die Zunahme der Härte und der Fließdrucke solcher chemischen Verbindungen, die sich unter großer Wärmeentwicklung bilden, sowohl von der Zunahme der Relaxationszeit, wie auch von dem Anwachsen des Elastizitätsmoduls ab.

Als eine Bestätigung hierfür kann das Oxyd des Aluminiums Al_2O_3 oder Korund dienen, dessen Elastizitätsmodul nach den Berechnungen von Auerbach [2]) = 52000 ist, während der entsprechende Wert für metallisches Aluminium 7190 beträgt (Grüneisen).

Ferner betragen nach Voigt [3]) die Moduli des Schwefeleisens FeS_2

1) N. Kurnakow u. S. Žemčužny, Ber. d. Polytechn. Instit. zu St. Petersburg **9**, 431, 1908; Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **40**, 1062, 1908; Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 35, 1908.

2) F. Auerbach, Wied. Ann. **58**, 384, 1896.

3) Voigt, Wied. Ann. **36**, 642, 1888.

oder des Pyrits senkrecht zu den Würfel- und Dodekaëderflächen 35300 und 25300; der Elastizitätsmodul des reinen Eisens ist = 21000—21760.

Bei Chlornatrium oder Steinsalz ist nach Voigt der Elastizitätsmodul in verschiedenen Richtungen verschieden, und zwar ändert er sich von 3026 bis zu 4187; für metallisches Natrium ist diese Größe unbekannt, sie muß aber kleiner sein als der entsprechende Wert für Blei, d. h. weniger als 1700.

Aus diesen Beispielen geht hervor, daß die Messung der Elastizitätsmoduli als neues Mittel für die Unterscheidung fester Lösungen von bestimmten chemischen Verbindungen dienen kann. Bei den ersteren ist der Elastizitätsmodul gleich dem arithmetischen Mittel aus den Werten für die Komponenten oder kleiner; bei bestimmten Verbindungen hingegen ist er größer als der der Komponenten.

Indessen läßt sich die bedeutende Zunahme der Härte bei der Bildung chemischer Verbindungen allein durch das Anwachsen des Elastizitätsmoduls nicht erklären. Vielmehr wächst gleichzettig mit diesem auch die Relaxationszeit, was sich durch die Sprödigkeitszunahme des Stoffes kundgibt.

Derartige Verhältnisse beobachten wir häufig bei den Verbindungen von plastischen Metallen, wobei spröde Metalloide entstehen, wie z. B.

$NaHg_2$ $NaTl$
KHg_2 Mg_2Cu
$NaCd_2$ Mg_2Pb,

die sich leicht zu Pulvern zerreiben lassen. Ein anschauliches Bild vom Auftreten von Sprödigkeit bei der Bildung einer bestimmten Verbindung aus ihren plastischen Komponenten gibt uns Fig. 10. Chlorsilber $AgCl$ und Thioharnstoff CSN_2H_4 gehören zu den typischen fließbaren Stoffen, denen ein Fließdrucksdiagramm vom Typus I zukommt. Die Verbindung aus denselben — $AgCl \cdot 2CSN_2H_4$ zeigt unter den üblichen Versuchsbedingungen keine Plastizität; das diesem Körper entsprechende obere Diagramm der Fig. 19 ist charakteristisch für spröde Substanzen und besteht aus einer Reihe aufeinanderfolgender gerader Linien, die sich zickzackförmig untereinander schneiden. Die parallelen ansteigenden Zweige dieses Diagramms weisen auf das Anwachsen der Drucke, während die Substanz im Druckgefäße gepreßt wird. Abwechselnd mit diesen finden Druckerniedrigungen statt, die durch das Herausschleudern des zusammengepreßten Pulvers aus der Ausflußöffnung hervorgerufen werden. Das ganze Diagramm für die Doppelverbindung $AgCl \cdot CSN_2H_4$ liegt im Intervalle von Drucken

(2000—3300 kg), welche die Fließdrucke der Bestandteile — $AgCl$ und CSN_2H_4 bedeutend übertreffen.

Allgemein ist das Anwachsen der Relaxationszeit und der Sprödigkeit bei der Bildung einer chemischen Verbindung eine sehr verbreitete Erscheinung [1]).

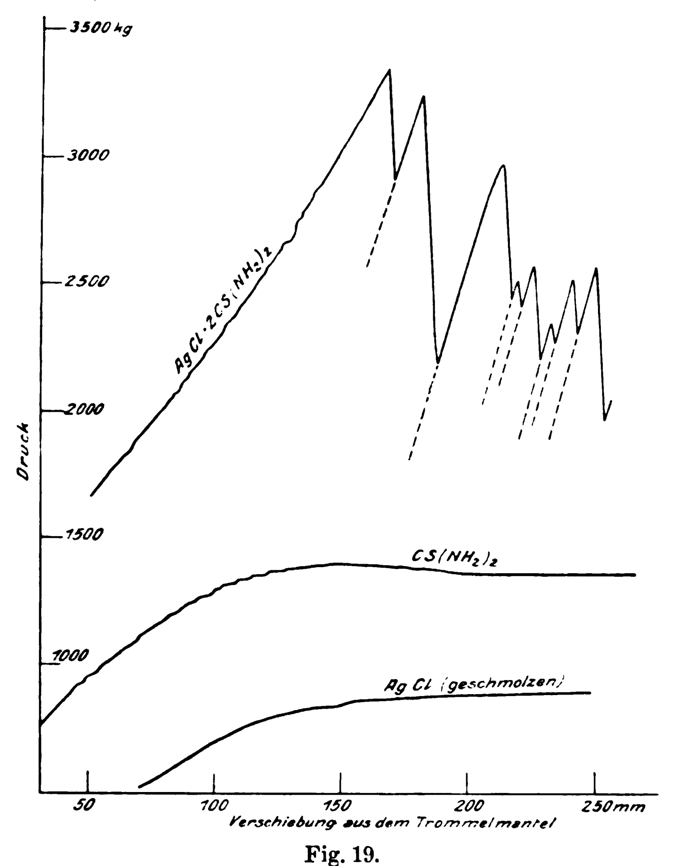


Fig. 19.

Wenn in dem Ausdrucke für die innere Reibung

$$\eta = ET$$

1) Viel seltener ist die umgekehrte Erscheinung — die Abnahme der Härte und der Relaxationszeit bei der Bildung binärer Systeme. In diesem Falle muß das Diagramm ein Minimum besitzen (Punkt M_3 des Diagramms IV, Fig. 13). Beispiele solcher Körper sind anscheinend die Sulfide des Thalliums und des Silbers, denen ein sehr hoher Grad von Fließbarkeit eigen ist. Diese interessante Gruppe wird von uns eingehend untersucht.

die Relaxationszeit T unendlich groß wird, so bekommt der Koeffizient der inneren Reibung und mithin der Fließdruck ebenfalls sehr hohe Werte. Dann verschwindet, falls die Deformationsgeschwindigkeit nicht unendlich klein ist, die Fließbarkeit vollständig, und die Substanz wird elastisch-spröde. Für diesen Grenzzustand muß die Bestimmung der Härte nach der Methode von Hertz-Auerbach vorgenommen werden, weil die Messung der plastischen Deformationen hier nicht anwendbar ist.

Einen ähnlichen Fall bietet uns das Antimonid des Nickels oder der Breithauptit $NiSb$, der eine der festen Phasen des binären Systems Nickel—Antimon ist, dessen beide Komponenten eine deutlich ausgesprochene Plastizität besitzen. Von den anderen Verbindungen derselben Metalle ($NiSb_2$ und Ni_3Sb) zeichnet sich die Breithauptitphase durch ihre große Sprödigkeit aus und ferner dadurch, daß sie beim Hineindrücken von Kugeln, die aus Stahl oder aus dem Antimonid selbst hergestellt sind, keine plastischen Abdrücke gibt.

In theoretischer Hinsicht ist der Fall besonders bemerkenswert, daß die bestimmte Verbindung AB feste Lösungen mit einem Überschuß ihrer Komponenten A und B bildet. Die Härteänderungen dieses Systems sind auf dem Diagramm V, Fig. 13, durch zwei stetige Kurven $A_2C_2M_2$ und $M_2D_2B_2$ dargestellt, die sich in dem relativen Minimum M_2, welches auf der Ordinate der Verbindung AB liegt, schneiden.

Beim Vorhandensein einer Lücke in der isomorphen Mischungsreihe müssen die Kurven bei den entsprechenden Konzentrationen Knicke und Unstetigkeiten aufweisen.

Beispiele solcher Diagramme sind an den Argentiden $MgAg$[1]) und dem Kadmide $MgCd$[2]) studiert worden.

Die polymorphe β-Modifikation $MgCd$, die oberhalb 245,5° stabil ist, bildet lückenlose feste Lösungen mit Magnesium und Kadmium bei den Temperaturen 245,5°—321°[3]). Die Leitfähigkeitsisothermen des Systems Mg—Cd im Temperaturintervall 245,5°—321° korrespondieren nach den Untersuchungen von G. Urasow mit der theoretischen Kurve $A_1C_1M_1D_1B_1$ (Diagramm V, Fig. 13) vollkommen.

---

1) W. Smirnow u. N. Kurnakow, Ber. d. Polytechn. Instit. zu St. Petersburg **14**, 623, 1910; Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **43**, 725, 1910; Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**, 31, 1911.

2) G. Urasow, Ber. d. Polytechn. Institut **14**, 675, 1910; Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **43**, 725, 752, 1911; Zeitschr. f. anorg. Chem. **73**, 31, 1911.

3) Grube, Zeitschr. f. anorg. Chem. **49**, 72, 1905.

Die entsprechenden Härteisothermen haben wir bei dem Systeme $Mg + Cd$ noch nicht verfolgt; wir erhielten aber mit Hilfe der Fließdruckmethode Kurven, die dem Diagramm $A_2C_2M_2D_2B_2$ (Fig. 13, V) vollkommen analog sind, bei den sog. „pseudobinären Systemen“:

$$pC_6H_4ClBr + pC_6H_4Cl_2 \text{ und } pC_6H_4Br_2$$
$$pC_6H_4BrJ + pC_6H_4Br_2 \text{ und } pC_6H_4J_2$$ [1].

Macht man die Annahme, daß die Umwandlungen

$$pC_6H_4Cl_2 + pC_6H_4Br_2 \rightleftarrows 2pC_6H_4ClBr$$
$$pC_6H_4Br_2 + pC_6H_4J_2 \rightleftarrows 2pC_6H_4BrJ$$

auf umkehrbarem Wege realisierbar sind, so kann man die genannten isomorphen Systeme, die in Wirklichkeit (bei den Versuchsbedingungen) ternäre sind, als binäre, und zwar bestehend aus

$$pC_6H_4Cl_2 + pC_6H_4Br_2 \text{ und } pC_6H_4Br_2 + pC_6H_4J_2$$

auffassen.

Der Punkt M_2 (Fig. 13, V), in dem sich zwei Äste schneiden, weist auf die Bildung einer bestimmten Verbindung in dem homogenen Medium der festen Lösung hin. Ferner ist das Vorliegen zweier Härtemaxima C_2, D_2 als charakteristisch für den kristallinischen festen Zustand anzusehen.

Entsprechend dem Gesetze 4 (S. 41) ist der Temperaturkoeffizient der Härte und der Fließdrucke fester Lösungen größer als die entsprechenden Werte für die Komponenten. Für die Anwendung dieser Regel kann man das Diagramm V, Fig. 13, in zwei Teile zerlegen, wobei man die undissoziierte Verbindung AB als eine unabhängige Komponente betrachtet. Unter dieser Annahme müssen die Maxima C_2 und D_2 mit steigender Temperatur flacher werden und die Zweige $A_2C_2M_2$ und $M_2B_2D_2$ sich den Geraden nähern, welche die Härtewerte der Komponenten der Systeme $A—AB$ und $AB—B$ verbinden.

Diese Änderungen sind in Fig. 20 durch die Kurven 1, 2, 3 veranschaulicht; hierbei verschieben sich die Maxima C_1, C_2 und D_1, D_2 bei erhöhter Temperatur nach der Ordinate der Doppelverbindung AB hin. Diese Verschiebungen erscheinen als direkte Folgerung des Satzes 4, daß der Temperaturkoeffizient der Härte bei der Bildung fester Lösungen zunimmt.

Unter den betrachteten Bedingungen zeigen die homogenen festen Lösungen im wesentlichen dieselben Erscheinungen wie die homogenen flüssigen Lösungen.

---

1) N. Nagorny, S. Žemčužny u. N. Kurnakow, Ber. d. Polytechn. Instit. zu St. Petersburg **13**, 439, 1910; Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **42**, 1910; Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 241, 1911.

In der Mehrzahl der Fälle wird der Bildungsprozeß einer bestimmten Verbindung, der unter Wärmeentwicklung verläuft, von einer Härtezunahme begleitet. Wenn nun unsere Schlüsse über den innigen Zusammenhang zwischen Härte und innerer Reibung richtig sind, so muß offenbar letztere bei der Bildung einer flüssigen Verbindung aus flüssigen Komponenten ebenfalls zunehmen. Die Erfahrungen bestätigen die Schlußfolgerungen vollkommen.

Das Studium binärer Systeme, die bei der Bildung einer chemischen Verbindung flüssig und homogen bleiben, führt zu den charakteristischen in Fig. 21 dargestellten Diagrammen.

Kennzeichnend für diesen Typus binärer Systeme ist die Tatsache, daß die Viskositätsisothermen aus zwei Ästen bestehen, die konvex zur

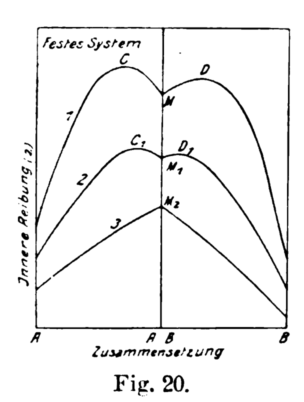


Fig. 20.

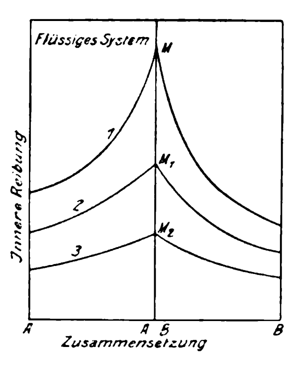


Fig. 21.

Konzentrationsachse verlaufen und sich in den höchsten Punkten M, M_1 und M_2 schneiden. Die Zusammensetzung dieser Punkte entspricht einem rationalen Molekularverhältnisse der Komponenten, und dieses Verhältnis bleibt sowohl bei der Änderung der Temperatur wie auch bei Zusatz eines dritten Körpers unverändert.

Besonders anschaulich lassen sich die Isothermen (Fig. 21) bei den flüssigen Gemischen von sekundären Aminen NHR_2 und Senfölen $CSNR^1$ beobachten; diese Gemische liefern substituierte Thioharnstoffe:

$$NHR_2 + CSNR^1 = CS(NR_2)(NR^1H)$$ [1].

Zu diesem Typus gehört eine ganze Reihe flüssiger Systeme:

1) N. Kurnakow u. S. Žemčužny, Ber. d. Polytechn. Instit. zu St. Petersburg 18, 115, 1912; Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. 44, 1964, 1912; N. Kurnakow u. J. Kwit, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. 44, 479, 1912.

Amylen—Brom, Phenylazetylen—Brom [1]), Äthylenoxyd—Wasser, Äthyläther—Brom und andere [2]).

Die rationalen Maxima M_1, M_2, Fig. 13, V, und M, M_1, M_2 der Fig. 20—21, welche die Schnittpunkte je zweier Zweige des Eigenschaftsdiagramms bilden, sind zwingende Anzeichen für die Ermittlung bestimmter Verbindungen in einem homogenen festen oder flüssigen Medium. Sie erscheinen als erste Beispiele von singulären' oder Daltonschen Punkten, welche das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen von Proust und Dalton zum Ausdruck bringen [3]). Hierin liegt die Bedeutung der angeführten Diagramme für eine der wichtigsten Grundfragen der modernen allgemeinen Chemie.

Die Daltonschen Punkte, die außerordentlich anschaulich auf den Diagrammen der Härte und der inneren Reibung hervortreten, sind auch auf den Kurven der anderen Eigenschaften, wie z. B. des spezifischen Gewichts, des elektrischen Leitvermögens, der Wärmetönung usf. zu finden. Die Existenz dieser Punkte darf als eine Bestätigung der Anschauungen von Mendeljeff über die Natur der Lösungen angesehen werden.

Durch ununterbrochenes Zusammenarbeiten der Theorie mit dem Experiment wird von uns ein neues Gebiet chemischer Erkenntnis erschlossen, das die Erforschung der chemischen Natur der mono- und polykomponenten Systeme, und zwar mit Hilfe des Studiums der Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den physikalisch-chemischen Eigenschaften zum Gegenstand hat. Dieses Gebiet kann als physikalisch-chemische Analyse bezeichnet werden.

Die physikalisch-chemische Analyse hat, obwohl sie dem Wesen ihrer Aufgabe nach ein Abschnitt der theoretischen Chemie ist, zahlreiche Anwendungen in den verwandten Wissenschaften und in der Technik gefunden. Einige ihrer Zweige, wie z. B. die Thermoanalyse, die Mikrographie in durchfallendem und reflektiertem Licht, sind bereits eingehend durchforscht worden und haben eine weite Verbreitung gefunden. In den letzten Jahren wird über die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung von Gleichgewichtssystemen einerseits und ihren

---

1) N. Kurnakow u. M. Holzmann, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **43**, 1911.

2) N. Kurnakow u. P. Anisimow, Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **44**, 1005, 1912.

3) N. Kurnakow u. S. Žemčužny, Ber. d. Polytechn. Instit. zu St. Petersburg **18**, 145, 1912; Journ. d. Russ. Chem. Gesellsch. **44**, 1990, 1912.

elektrischen und magnetischen Eigenschaften anderseits intensiv gearbeitet.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen erwarten, daß die nächste Untersuchung der Härte und der inneren Reibung plastischer Körper eine neue Abteilung für physikalisch-chemische Analyse — nämlich die „Viskosimetrie“ — ins Leben rufen wird.

Die Anwendung der Viskosimetrie wird uns die Möglichkeit verschaffen, die feinsten Unterschiede in dem Zustand einer Substanz aufzufinden, die sich der Feststellung durch die auf anderen Eigenschaften begründeten Methoden entziehen.

St. Petersburg, den 5. März 1913.

(Aus dem Russischen übersetzt von J. Pinsker, Berlin.)

(Eingegangen 28. April 1913.)

Bericht über die magnetischen Spektren der β-Strahlen der radioaktiven Elemente.

Von Otto v. Baeyer.

Mit 2 Figuren.

Literatur.

1. F. Paschen, Über die Kathodenstrahlen des Radiums. Ann. d. Phys. **14**, 389, 1904.
2. O. Hahn u. L. Meitner, Über die Absorption der β-Strahlen einiger Radioelemente. Phys. Zeitschr. **9**, 321, 1908.
3. O. v. Baeyer u. O. Hahn, Magnetische Linienspektren von β-Strahlen. Phys. Zeitschr. **11**, 488, 1910.
4. O. v. Baeyer, O. Hahn u. L. Meitner, Über die β-Strahlen des aktiven Niederschlags des Thoriums. Phys. Zeitschr. **12**, 273, 1911.
5. O. v. Baeyer, O. Hahn u. L. Meitner, Das magnetische Spektrum der β-Strahlen des Thoriums. Phys. Zeitschr. **13**, 264, 1912.
6. L. Meitner, Über einige einfache Herstellungsmethoden radioaktiver Zerfallsprodukte. Phys. Zeitschr. **12**, 1094, 1911.
7. O. v. Baeyer, O. Hahn u. L. Meitner, Magnetische Spektren der β-Strahlen des Radiums. Phys. Zeitschr. **12**, 1099, 1911.
8. J. Danysz, Sur les rayons β de la famille du radium. C. R. **153**, 339, 1911.

9. J. Danysz, Sur les rayons β de la famille du radium. Le Radium **9**, 1, 1911.
10. J. Danysz et J. Götz, Sur les rayons β de la radioactivité induite à évolution lente. Le Radium **9**, 6, 1912.
11. J. Danysz, Sur les rayons β des radiums *BCDE*. Le Radium **10**, 4, 1913.
12. J. Danysz, Recherches expérimentales sur les rayons β de la famille du radium. Diss. Paris 1913. Ann. chim. phys. **30**, 241, 1913.
13. J. Danysz, Sur le ralentissement subi par les rayons β lorsqu'ils traversent la matière. C. R. **154**, 1502, 1912.
14. O. v. Baeyer, Geschwindigkeitsänderung von β-Strahlen beim Durchdringen von Materie. Phys. Zeitschr. **13**, 485, 1912.
15. F. v. Lerch, Über die induzierte Thoraktivität. Ann. d. Phys. **12**, 745, 1903.
16. E. Rutherford and A. Robinson, The analysis of the β-rays from Radium *B* and Radium *C*. Phil. Mag. **26**, 717, 1913.
17. O. v. Baeyer, O. Hahn u. L. Meitner, Nachweis von β-Strahlen bei Radium *D*. Phys. Zeitschr. **12**, 378, 1911.
18. J. A. Gray, The distribution of velocity in the β-rays from a radioactive substance. Proc. of the royal soc. London **84**, 136, 1910.
19. O. v. Baeyer, O. Hahn u. L. Meitner, Das magnetische Spektrum der β-Strahlen des Radioaktiniums und seiner Zerfallsprodukte. Phys. Zeitschr. **14**, 321, 1913.
20. W. Makower and S. Ruß, Some experiments to detect β-rays from radium *A*. Proc. of the phys. soc. London **25**, 253, 1913.
21. H. G. J. Moseley, The number of β-particles emitted in the transformation of radium. Proc. of the royal soc. London **87**, 230, 1912.
22. E. Rutherford, The origin of β- und γ-rays from radioactive substances. Phil. Mag. **24**, 453, 893, 1912.
23. E. Rutherford and H. Richardson, Analysis of the γ-rays from *RaB* and *RaC*. Phil. Mag. **25**, 722, 1913.
24. E. Rutherford and H. Richardson, Analysis of the γ-rays from *RaD* and *RaE*. Phil. Mag. **26**, 324, 1913.

Bis vor wenigen Jahren hatte man sich mit der Frage nach der Geschwindigkeit der β-Strahlen nur wenig beschäftigt. Man wußte allerdings, daß die einzelnen radioaktiven Elemente verschieden schnelle β-Strahlen aussenden, wie sich dies am einfachsten durch das verschiedene Absorptionsvermögen derselben in Materie erkennen läßt. Man hatte aber keine experimentellen Erfahrungen über die Geschwindigkeitsverteilung innerhalb der β-Strahlen der einzelnen Elemente. Man nahm im allgemeinen an, daß zwar in den β-Strahlen eines radioaktiven Elements bestimmte Geschwindigkeiten vorherrschen, aber außerdem alle möglichen anderen Geschwindigkeiten vorhanden seien. Daraus würde folgen, daß die β-Strahlen im Gegensatz zu den

Erfahrungen bei α-Strahlen ihrer Geschwindigkeit nach inhomogen sind. Infolgedessen würde bei magnetischer Ablenkung ein durch einen Spalt ausgeblendetes schmales β-Strahlenbündel eines radioaktiven Elements in ein breites kontinuierliches Spektrum zerlegt werden. Gestützt wurde diese Anschauung durch Versuche über die magnetische Ablenkung der β-Strahlen des Radiums und seiner Zerfallsprodukte, wie sie z. B. von Kaufmann zur Bestimmung von $\frac{e}{m}$ angestellt wurden. Aus Versuchen von Paschen (1) konnte man allerdings schon erkennen, daß die β-Strahlen des Radiums auf die verschiedenen Geschwindigkeiten keineswegs ganz gleichmäßig verteilt sind, sondern daß gewisse Geschwindigkeiten bevorzugt sind.

Neuere Versuche über die magnetische Ablenkbarkeit der β-Strahlen, die veranlaßt waren durch Versuche über die Absorption verschiedener β-Strahlen in Aluminium, haben nun gezeigt, daß die Annahme einer inhomogenen β-Strahlung in den meisten Fällen nicht zutrifft, und zwar hat man zuerst bei den Thoriumprodukten (2, 3) gefunden, daß jedenfalls ein Teil der β-Strahlung vollkommen homogen ist, so daß die magnetische Ablenkung ein wohldefiniertes Linienspektrum gibt. Diese Untersuchungen sind in den letzten Jahren auf fast alle β-Strahlenelemente ausgedehnt worden. Dabei hat sich nun das überraschende Resultat ergeben, daß diese Linienspektren der einzelnen Elemente teilweise außerordentlich kompliziert sind. Es zeigte sich nämlich, daß manche Elemente sehr zahlreiche homogene β-Strahlenbündel aussenden. Genau wie bei den optischen Spektraluntersuchungen ergab sich, daß bei Erhöhung des Auflösungsvermögens des magnetischen „Spektralapparates" und bei Verwendung stärkerer Präparate immer mehr Linien zum Vorschein kamen.

Da die Untersuchungen gegenwärtig an einer gewissen Grenze angelangt sind, die durch die Schwierigkeit der Herstellung genügend starker und reiner Präparate gegeben ist, so mag es sich wohl lohnen, die bisherigen Ergebnisse dieser Forschungen übersichtlich zusammenzustellen.

Was zunächst die bei den Untersuchungen verwendete Apparatur anbelangt, so ist dieselbe im allgemeinen bei den verschiedenen Versuchen immer dieselbe. Über dem punkt- oder linienförmig angeordneten Präparat wird ein Spalt angebracht, der aus den allseitig austretenden α- und β-Strahlen ein schmales Bündel ausblendet, das man nun entweder senkrecht auf die photographische Platte fallen oder aber, was in manchen Fällen vorteilhafter ist, längs einer zur Strahl-

richtung schwach geneigten photographischen Platte gehen läßt, wobei die ganze Bahn der Strahlenbündel verfolgt werden kann. Natürlich muß Magnetfeld, Spaltbreite und Dimension des Apparats dem gewünschten „Auflösungsvermögen" angepaßt werden.

Folgende Punkte sind bei der Aufnahme solcher magnetischen Spektren besonders zu beachten: Zur Vermeidung der Streuung der β-Strahlen müssen die Aufnahmen im Vakuum vorgenommen werden, da sonst besonders die durch langsame β-Strahlen erzeugten Streifen unscharf werden.

Das Präparat muß in möglichst dünner Schicht vorliegen. Bei zu dicken Schichten erleiden die aus der Tiefe kommenden β-Strahlen Geschwindigkeitsverluste und werden infolgedessen inhomogen. Möglicherweise können solche Inhomogenitäten auch durch Sekundärstrahlen entstehen, die bei dem Auftreffen der β-Strahlen auf Materie erzeugt werden.

Die β-Strahlen der Elemente der Thoriumgruppe [1]).

Die Thoriumprodukte wurden in verschiedenen Arbeiten von O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner (4, 5) untersucht. Eine schematische Abbildung des bei diesen Versuchen verwendeten Apparats zeigt Fig. 1. S ist die Strahlungsquelle, ein möglichst dünner, mit

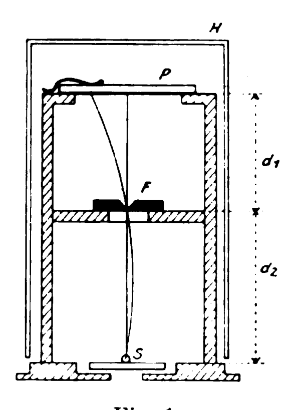


Fig. 1.

dem aktiven Material überzogener Draht von etwa 1 cm Länge. F ist ein Spalt aus Platin. P die photographische Platte. H stellt eine

1) In dem vorliegenden Bericht ist die neue durch die Entdeckung des Thoriums A bedingte Nomenklatur verwendet.

Haube dar, die über den Apparat gestülpt werden kann und die photographische Platte gegen Lichteinwirkung schützt. Die Dimensionen des Apparats sind folgende: $d_1 + d_2$ (Abstand der photographischen Platte von der aktiven Substanz) $= 40$ mm, d_1 (Abstand der photographischen Platte vom Spalt) $= 12{,}5$ mm. Das Magnetfeld wurde hergestellt durch eine Spule von 35 cm Durchmesser und einer Länge von 20 cm, deren Windungszahl so gewählt war, daß ein Strom von 1 Ampere in der Mitte der Spule ein Magnetfeld von 30,74 Gauß erzeugte. Der oben beschriebene Apparat wurde in der Mitte der Spule in einem mit Schliff versehenen Glasgefäß untergebracht, das mittels einer Gaedepumpe evakuiert wurde. Die Aufnahmen erfolgten auf Schleußner-Röntgenplatten; die Ablenkung wurde auf den erhaltenen Photographien mit einem schwach vergrößernden Mikroskop ausgemessen, und zwar in der Weise, daß der Abstand des abgelenkten β-Strahlstreifens von dem α-Strahlstreifen bestimmt wurde. Die geringfügige Ablenkung der α-Strahlen konnte bei den hier verwendeten schwachen Magnetfeldern vernachlässigt werden.

Die Berechnung der Krümmungsradien wurde aus den gemessenen Ablenkungen und den Apparatdimensionen nach folgender Formel durchgeführt:

$$\varrho = \sqrt{R^2 + \frac{1}{2} A^2 + \frac{1}{2} B^2},$$

wo

$$A = d_1 + \frac{d_2}{2},$$

$$B = \frac{d_2}{2},$$

$$R = \frac{d_1 (d_1 + d_2)}{2d}.$$

Diese etwas umständliche Formel muß bei großen Beträgen von d verwendet werden, für kleine Werte geht sie über in die einfache Formel

$$\varrho = \frac{d_1 (d_1 + d_2)}{2d}.$$

Aus dem gefundenen Wert von ϱ und der Stärke des Magnetfeldes H läßt sich dann die Geschwindigkeit β (Lichtgeschwindigkeit $= 1$ gesetzt) berechnen nach der Formel

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{\left(\frac{cm}{H\varrho e}\right)^2 + 1}},$$

wo $\frac{e}{m} = 1{,}77 \cdot 10^7$ elektromagn. Einh. und c die Lichtgeschwindigkeit ist.

1. Mesothor 2.

Als erstes β-strahlendes Produkt der Thoriumreihe kommt das Mesothor 2 (Halbwertszeit 6,2 Stunden) in Betracht. Das in der Reihe vorhergehende Mesothor 1 gilt bis heute als strahlenlos, da sich weder eine α- noch β-Strahlung nachweisen ließ.

Das Mesothor-2-Präparat wurde hergestellt durch elektrolytische Abscheidung auf einem 0,1 mm dicken Silberdraht nach der Methode von L. Meitner (6). Die Aktivität entsprach 6 mg Radiumbromid (nach der γ-Strahlmethode gemessen). Die Expositionsdauer war eine halbe Stunde, die magnetische Feldstärke 138 bzw. 246 Gauß. Die erhaltene Aufnahme zeigt in dem Bereich der schnellen β-Strahlen (zwischen 0,7 und 0,95 Lichtgeschwindigkeit) ein verwaschenes Band, das allerdings einige Diskontinuitäten erkennen läßt, deren Lage jedoch nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann. Außerdem treten eine Reihe scharfer Linien auf. Diese Ausmessung der Aufnahme ergab für die Geschwindigkeiten der β-Strahlen folgende Werte:

Mesothor 2,

schnelle β-Strahlen (zwischen 0,7 und 0,95 Lichtgeschwindigkeit), ferner:

$$\left.\begin{array}{r}\beta = 0{,}66 \\ 0{,}60\end{array}\right\} \text{schwach}$$

$$\left.\begin{array}{r}0{,}57 \\ 0{,}50 \\ 0{,}43 \\ 0{,}39 \\ 0{,}37\end{array}\right\} \text{stark.}$$

2. Thorium X (Halbwertszeit 3,6 Tage).

Die Abkömmlinge des Mesothor 2 können am einfachsten so untersucht werden, daß man das Mesothor 2 abklingen läßt und dann die photographische Aufnahme wiederholt. Ein solches Präparat enthält dann nur noch diejenige Menge Radiothor, die ursprünglich in dem Mesothor 2 enthalten war und ferner das in der Zwischenzeit nachgebildete Radiothor nebst seinen Zerfallsprodukten. Als β-strahlende Substanz entsteht also Thorium X und Thorium $A + B + C + D$, der aktive Niederschlag des Thoriums. Um nun die Verteilung der einzelnen β-Strahlen auf diese Produkte kennen zu lernen, kann man so

verfahren, daß man außerdem noch eine Aufnahme mit dem aktiven Niederschlag des Thoriums allein macht. Eine Schwierigkeit entsteht nun dadurch, daß sowohl die Aufnahme mit Thorium X + aktivem Niederschlag als auch die mit dem aktiven Niederschlag allein schnelle β-Strahlen zeigt, die ebenso wie bei dem Mesothor 2 ein ziemlich breites verwaschenes Band auf der photographischen Platte hervorrufen, das sich nicht in einzelne Streifen zerlegen läßt und demnach auch keine Geschwindigkeitsbestimmung zuläßt. Man weiß nun aber aus elektroskopischen Untersuchungen, daß das Thorium X keine schnellen β-Strahlen über 0,7 Lichtgeschwindigkeit besitzt. Es können also diese schnellen β-Strahlen nur zu dem aktiven Niederschlag gehören. Außer diesen schnellen β-Strahlen zeigen sich auf den erwähnten Aufnahmen noch sechs sehr homogene β-Strahlen, nämlich:

$\beta = 0{,}72$
0,63
0,51
0,47
0,36
0,29.

Von diesen sechs β-Strahlen gehören die beiden ersten und die beiden letzten Gruppen zum aktiven Niederschlag, so daß für Thorium X nur die beiden folgenden Strahlen in Betracht kommen:

Thorium X
$\beta = 0{,}51$
0,47.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß Thorium X auch noch langsamere schwächere β-Strahlen aussendet; diese würden sich auf der photographischen Platte kaum bemerkbar machen, da die sich dauernd entwickelnde Emanation eine starke Verschleierung der Platten hervorruft.

3. Der aktive Niederschlag des Thoriums.

($ThB + C + D$) Halbwertszeit 10,6 Stunden.

Die Herstellung dieser Präparate ist die einfachste in der ganzen Thoriumgruppe, da man nur einen dünnen Draht in der Emanation eines kräftigen Radiothorpräparats zu aktivieren braucht. Die Aktivierung wird vorteilhaft dadurch unterstützt, daß man dem Draht ein negatives Potential von ca. 200 Volt gegenüber der Umgebung erteilt. Wegen dieser bequemen Herstellungsweise sind die ersten Versuche

über die β-Strahlspektren von den erwähnten Verfassern mit dem aktiven Niederschlag angestellt worden. Die γ-Strahlaktivität der so hergestellten Präparate entsprach etwa 0,1 mg Radium. Die Expositionsdauer betrug 3—4 Stunden, die Feldstärke 107,6 Gauß. Die Aufnahmen ergeben schnelle β-Strahlen von über 0,72 Lichtgeschwindigkeit. Wie schon erwähnt, zeigen auch diese Gruppen keine deutliche Diskontinuität. Immerhin lassen sich 1 bis 2 Intensitätsmaxima feststellen, die ungefähr 0,95 und 0,84 Lichtgeschwindigkeit entsprechen. Außerdem treten vier sehr scharfe Linien auf:

$$\beta = 0{,}72$$
$$0{,}63$$
$$0{,}36$$
$$0{,}29.$$

Um eine Zuordnung der β-Strahlen zu den einzelnen Produkten zu ermöglichen, wurden außer mit dem aktiven Niederschlag auch Aufnahmen mit Thorium $C + D$ gemacht. Es gelang nämlich, starke Thorium-C-Präparate (Halbwertszeit = 60 Minuten) aus Lösungen des aktiven Niederschlags nach der v. Lerchschen Methode (15) auf Nickeldraht niederzuschlagen. Auf diesen Aufnahmen fehlt $\beta = 0{,}72$ und $\beta = 0{,}63$. Da außerdem aus den elektroskopischen Messungen bekannt ist, daß Thorium B (Halbwertszeit = 10,6 Stunden) keine β-Strahlen von größerer Geschwindigkeit wie 0,72 besitzen kann, so geht aus den Versuchen folgende Verteilung hervor:

Thorium B

$\beta = 0{,}72$ schwach
0,63 sehr stark

Thorium $C + D$

schnelle β-Strahlen über 0,72 Lichtgeschwindigkeit bis zu 0,95.
(Intensitätsmaxima bei $\beta = 0{,}95$
und bei $\beta = 0{,}84$)
$\beta = 0{,}36$
$\beta = 0{,}29$.

ThD (Halbwertszeit = 3,1 Minuten) allein ist vorläufig nicht in genügender Menge erhältlich, um damit eine Aufnahme machen zu können.

Die β-Strahlen der Elemente der Radiumgruppe.

1. Das Radium (frei von seinen Zerfallsprodukten).

Von den Elementen der Radiumgruppe wurde zunächst das Radium selbst untersucht (7). Um dasselbe von seiner Emanation zu befreien,

wurde Radium (frei von Radium *D*) aufgelöst und während einiger Zeit ausgekocht, um den schnell zerfallenden aktiven Niederschlag zerfallen zu lassen. Dann wurde es als Karbonat gefällt und in eine schmale Glasrinne gebracht.

Bei einer derartigen Strahlungsquelle tritt eine beträchtliche Verwaschung durch Geschwindigkeitsänderung der Teilchen beim Austritt aus der ziemlich dicken Schicht auf. Immerhin ließen sich mit dem Präparat zwei ziemlich weiche β-Strahlen nachweisen, deren Lage sich allerdings aus den erwähnten Gründen nicht sehr genau bestimmen ließ. Die Zuverlässigkeit der Messungen ist also nicht sehr groß, zumal da wegen des kostspieligen Präparates nur eine derartige Aufnahme gemacht wurde. Das Ergebnis der Messungen war:

Radium (ohne aktiven Niederschlag)

$$\beta = 0{,}65$$
$$0{,}52.$$

2. Der aktive Niederschlag des Radiums.

Die β-Strahlen des aktiven Niederschlags des Radiums wurden fast gleichzeitig von O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner (7) einerseits und J. Danysz (8, 9, 10, 11, 12) andererseits untersucht. Danysz verwendet für seine Untersuchungen sehr starke Präparate und konnte infolgedessen mit einem sehr hohen Auflösungsvermögen arbeiten. Sein Präparat entspricht nämlich ungefähr 200 mg Radiumchlorid. Er benutzt starke magnetische Felder (zwischen 600 und 6000 Gauß), die ein großer Elektromagnet liefert. Das erzeugte Magnetfeld ist homogen in einem Zylindervolumen von 8 cm Durchmesser und 3 cm Höhe.

Der zur Aufnahme dienende Apparat besteht aus einem flachen Metallgefäß von 11 cm Länge, 12 cm Höhe und 2 cm Breite, das mit einer Gaedepumpe evakuiert werden konnte. Innerhalb dieses Kastens befindet sich das Präparat, darüber in 1 cm Entfernung ein Spalt von 0,4 mm Breite. Danysz hat bei seinen ersten Versuchen die photographische Platte in der schon oben erwähnten Weise angeordnet, daß das β-Strahlbündel der Platte entlang läuft. Er hat auf diese Weise sehr schöne Aufnahmen erzielt, die sich aber für die quantitative Ausmessung nicht als einwandfrei erwiesen. Es liegt dies daran, daß besonders in der Nähe des Spaltes β-Strahlen auf die photographische Platte einwirken, die nicht mehr genau senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien verlaufen, sondern unter einem etwas kleineren Winkel. Dadurch erhält man bei der Ausmessung der Krümmungsradien zu

kleine Werte für dieselben. Dieser Fehler wird bei der Anordnung 2 (Fig. 2) vermieden. Hier wird die photographische Platte in der Spaltebene angebracht, die β-Strahlen, die aus dem Spalte austreten, durchlaufen, bevor sie die Platte treffen, annähernd einen Halbkreis. Als Strahlungsquelle dient ein Kapillarröhrchen von 0,2 bis 0,4 mm äußerem Durchmesser, 0,01 mm Wandstärke und 6—7 mm Länge. Es gelang in diese Kapillaren die Emanation von 300 mg Radiumchlorid einzufüllen. Die Ergebnisse, die Danysz erhalten hat, sind nun sehr überraschend. Er erhielt nämlich nicht weniger als etwa 21 scharfe β-Strahlstreifen, wobei allerdings ein Teil davon von recht geringer Intensität war. Bei der Berechnung der Resultate mußte Danysz

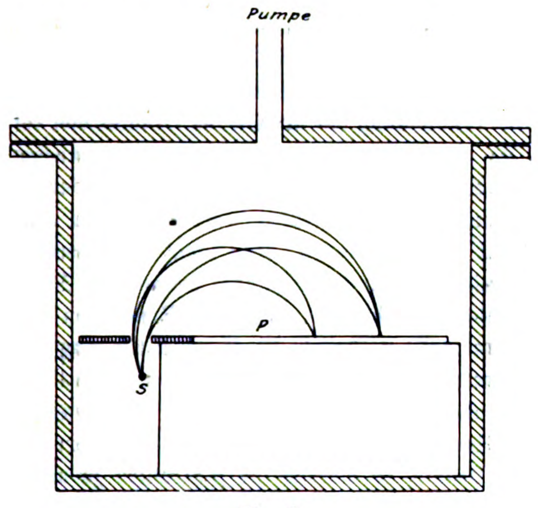


Fig. 2.

berücksichtigen, daß die β-Strahlen, die aus der Glaskapillare austreten, beim Durchdringen der Glaswand einen gewissen Geschwindigkeitsverlust erleiden. Über den Geschwindigkeitsverlust von β-Strahlen liegen nun eine Reihe von Untersuchungen vor (13, 14), die ergeben haben, daß Schichten von gleichem Gewicht pro Flächeneinheit angenähert die gleiche Geschwindigkeitsverminderung hervorrufen. Man konnte demnach die an Aluminium gefundenen Ergebnisse auf Glas, das in der Dichte dem Aluminium sehr nahe steht, übertragen. In dieser Weise hat Danysz die nötigen Korrekturen angebracht; sie sind nur von Belang bei den langsameren β-Strahlen. Bei Verwendung der Glaskapillare ist noch zu berücksichtigen, daß β-Strahlen unter

0,5 Lichtgeschwindigkeit die Glaswand nicht durchdringen können und sich infolgedessen der Beobachtung entziehen. O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner (7) hatten nun gleichzeitig mit Danysz ebenfalls Aufnahmen des magnetischen Spektrums des aktiven Niederschlags des Radiums gemacht, wobei ein nach dem Verfahren von L. Meitner (6) elektrolytisch mit dem aktiven Niederschlag überzogener 0,2 mm dicker Silberdraht als Strahlungsquelle diente. Hierbei wurden 7 der von Danysz als stark bezeichneten Streifen beobachtet, außerdem aber noch zwei sehr langsame β-Strahlen von 0,36 und 0,41 Lichtgeschwindigkeit. Danysz hat diese Versuche mit einem in Radiumemanation aktivierten Draht wiederholt und fand, daß die beiden letzten β-Strahlen noch je einen schwachen Begleiter haben. Die Aufnahmen von Danysz mit den beiden verschiedenen Strahlungsquellen zeigen nun außerdem noch bedeutende Unterschiede in bezug auf die Güte der Bilder. Die Aufnahmen mit der Kapillare zeichnen sich durch besondere Klarheit aus, während die Verwendung des aktivierten Drahtes viel verwaschenere Bilder gibt. Es ließen sich daher eine Reihe schwacher und sehr schwacher β-Strahlen, die auf den Aufnahmen mit der Glaskapillare deutlich wahrnehmbar und ausmeßbar waren, auf den Aufnahmen mit aktiviertem Draht zwar erkennen, aber nicht ausmessen. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß Einflüsse sekundärer Natur die Bilder wesentlich verschlechtern können. Die mit Emanation gefüllte dünnwandige Glasröhre stellt natürlich in dieser Beziehung einen Idealfall dar, da die aktive Schicht unendlich dünn ist und sämtliche β-Strahlen, ob sie nun vom oberen oder unteren Teil der Innenwand herstammen, nur die dünne Glaswand zu durchdringen haben. Verwendet man dagegen aktivierte Drähte, so müssen die β-Strahlen je nach ihrem Ausgangspunkt verschiedene und teilweise recht beträchtliche Metallschichten durchlaufen. Infolgedessen treten Geschwindigkeitsänderungen auf, die imstande sind, ursprünglich homogene β-Strahlen als inhomogen erscheinen zu lassen.

In der Tabelle sind die letzten Meßresultate von Danysz (11, 12) und die von O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner (7) zusammengestellt. Die Übereinstimmung der mit ganz verschiedener Anordnung erhaltenen Werte ist im allgemeinen gut.

Was nun die Verteilung der β-Strahlen auf die einzelnen Produkte Radium A, B, C anbelangt, so liegt hierüber eine Reihe von Versuchen vor. Radium A gibt elektroskopisch untersucht keine β-Strahlen ab. Da aber bei dieser Methode sehr langsame β-Strahlen nicht nachgewiesen werden können, haben Danysz und Makower und

Tabelle I.

Aktiver Niederschlag des Radiums.

	Danysz	O. v. Baeyer, O. Hahn u. L. Meitner.
1.	0,361 stark	0,36
2.	0,362 schwach	
3.	0,412 stark	0,41
4.	0,422 schwach	
5.	0,642 stark	0,63
6.	0,660 schwach	
7.	0,682 sehr schwach	
8.	0,706 stark	0,69
9.	0,722 schwach	
10.	0,733 sehr schwach	
11.	0,753 stark	0,74
12.	0,763 schwach	
13.	0,772 sehr schwach	
14.	0,798[1]) stark	0,80
15.	0,803 schwach	
16.	0,867 stark	0,86
17.	0,888 schwach	
18.	0,913 sehr schwach	
19.	0,927 sehr schwach	
20.	0,943 stark	0,94
21.	0,945 sehr schwach	
22.	0,948 sehr schwach	
23.	0,950 mittel	
24.	0,960 stark	0,98
25.	0,964 schwach	
26.	0,988 schwach	
27.	0,996 schwach	

Ruß (20) mittelst der photographischen Methode gezeigt, daß auch sehr langsame β-Strahlen des Radium A nicht existieren. Man erhält nämlich mit einem ganz frischen Präparat, das noch beträchtliche Mengen des in 3 Minuten zur Hälfte abfallenden Radium A enthält, genau dieselben β-Strahlbilder wie mit einem älteren aktiven Niederschlag, der kein Radium A mehr enthält. O. v. Baeyer, O. Hahn und L. Meitner haben versucht zu entscheiden, wie sich die von ihnen

1) Danysz gibt in seinen Arbeiten den β-Strahlen Nr. 14 die Geschwindigkeit 0,785, was offenbar ein Rechenfehler ist, da sich aus seinem beobachteten Wert für $H\varrho = 2242$ $\beta = 0{,}798$ berechnet.

beobachteten neun β-Strahlen, die nach dem vorigen nur noch dem Radium *B* und *C* angehören können, auf diese beiden Elemente verteilen. Zu diesem Zweck wurde eine Aufnahme mit Radium *C* gemacht (Halbwertszeit 19,5 Minuten). Dasselbe wurde auf einem 1 cm langen, 0,2 mm dicken Nickeldraht niedergeschlagen. Die Aktivität entsprach mehreren Milligramm reinen Radiumbromids. Die Aufnahme machte es wahrscheinlich, daß die β-Strahlen Nr. 1, 3, 5, 8, 11 dem Radium *B* zuzuschreiben sind, da sie auf dieser Aufnahme fehlten. Sichere Schlüsse ließen sich aber aus dem ziemlich verwaschenen Bilde nicht ziehen. In neuester Zeit wurden von Rutherford und Robinson (16) diese Versuche mit sehr viel besseren Resultaten wiederholt. Die Verfasser verwendeten einerseits, ebenso wie Danysz, ein mit Emanation gefülltes Glasröhrchen oder einen in der Emanation aktivierten Draht, andererseits ein sehr starkes Radium *C*-Präparat, dessen γ-Strahlaktivität 50 mg Radium entsprach. Die Apparatur war dieselbe wie die von Danysz verwendete, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist. Die Verfasser machen dabei auf einen Vorteil dieser Anordnung aufmerksam, der darin besteht, daß man mit einem relativ weiten Spalt (1—3 mm) sehr schmale Streifen auf der photographischen Platte erzielt, wenn nur die

Tabelle II.

β-Strahlen von Radium *B* (Halbwertszeit 26,8 Min.).

Nr.	Intensität	$H\varrho$	β
1	6	2450	0,823
2	3	2295	0,805
3	2	2235	0,797
4	7	2140	0,787
5	3	1990	0,762
6	1	1925	0,751
7	4	1815	0,731
8	3	1752	0,719
9	1	1660	0,700
10	3	1470	0,656
11	1	1392	0,635
12	4	950—914	Gruppen
13	4	861—836	Gruppen
14	3	798	0,426
15	2	770	0,414
16	1	663	0,365

Intensitätsbezeichnung: 1 = sehr stark
7 = sehr schwach.

Strahlungsquelle sehr dünn ist. Es wird nämlich, wie eine geometrische Betrachtung lehrt, ein verhältnismäßig breites β-Strahlenbündel mit einheitlicher Geschwindigkeit an der photographischen Platte zu einem schmalen Streifen konzentriert. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle II und III zusammengestellt. Es fällt dabei zunächst auf, daß die Zahl der β-Strahlbündel noch wesentlich größer ist, wie sie Danysz angibt. Rutherford und Robinson konnten bei Radium B und C 64 β-Strahlen ausmessen, außerdem beobachteten sie noch eine Reihe schwacher, nicht ausmeßbarer Streifen. Es zeigt sich außerdem, daß die magnetischen Linienspektren vom Radium B und C teilweise übereinandergreifen. Die gemessenen Geschwindigkeiten stimmen mit den älteren Messungen im allgemeinen sehr gut überein.

Tabelle III.

β-Strahlen von Radium C (Halbwertszeit 19,5 Min.).

Nr.	Intensität	$H\varrho$	β	Nr.	Intensität	$H\varrho$	β
1	6	9965	0,9858	25	7	5386	0,954
2	6	9605	0,9850	26	4	5255	0,952
3	6	9375	0,9840	27	6	5110	0,949
4	6	9115	0,9830	28	6	4990	0,947
5	6	8835	0,9822	29	3	4840	0,946
6	5	8530	0,9808	30	5	4380	0,933
7	6	8260	0,9797	31	5	4180	0,927
8	6	8050	0,9786	32	5	3900	0,917
9	6	7820	0,9773	33	5	3555	0,903
10	6	7650	0,9764	34	5	3320	0,891
11	6	7490	0,9754	35	3	3260	0,887
12	5	7335	0,9744	36	5	3160	0,881
13	6	7200	0,9734	37	5	3070	0,876
14	4	7060	0,9724	38	2	2960	0,868
15	6	6910	0,9712	39	6	2870	0,861
16	6	6760	0,9700	40	6	2820	0,857
17	6	6616	0,9687	41	5	2700	0,847
18	6	6483	0,9676	42	6	2530	0,831
19	6	6310	0,9658	43	6	2235	0,797
20	4	6160	0,9643	44	4	2080	0,776
21	6	6000	0,9624	45	4	1918	0,750
22	3	5880	0,9610	46	4	1550	0,675
23	6	5720	0,959	47	6	1440	0,648
24	6	5520	0,956	48	6	1380	0,632

In diesem Bereich wurde noch eine große Anzahl feiner Linien beobachtet, nur einige der stärkeren sind in die Tabelle aufgenommen.

3. Der langsam zerfallende aktive Niederschlag des Radiums ($RaD + E + F$).

Unter den langlebigen Produkten des aktiven Niederschlags senden Radium D und Radium E β-Strahlen aus. Das Radium D (Halbwertszeit 16,5 Jahre) galt früher als strahlenlos. v. Baeyer, Hahn und Meitner (17) haben nachgewiesen, daß es sehr langsame β-Strahlen aussendet. Bei diesen Versuchen wurde Radium $D + E + F$ in eine Glasrinne von 0,2 mm Breite gebracht, und im Magnetfeld exponiert. Man erhält im Gebiet der schnelleren β-Strahlen ein verwaschenes Band, das, wie eine Untersuchung von Radium E allein zeigt, diesem Körper angehört. Außerdem erkennt man auf diesen Aufnahmen zwei stark abgelenkte Streifen, die auf den Aufnahmen mit Radium E fehlen und demnach dem Radium D zuzuschreiben sind. Die Geschwindigkeit wurde zu 0,33 und 0,39 bestimmt. Später hat Danysz (11) diese Messungen wiederholt. Er verwendet einen mit Radiumemanation aktivierten Draht, den er 3—4 Monate liegen ließ. Nach dieser Zeit sind die kurzlebigen Produkte $A + B + C$ abgeklungen, so daß nur mehr $D + E + F$ vorhanden ist. Danysz konnte die beiden langsamen β-Strahlen des Radium D ebenfalls nachweisen und fand noch außerdem zwei schwächere Begleiter.

Radium D.

Danysz:	O. v. B., O. H. u. L. M.:
0,342 stark	0,33
0,344 schwach	
0,390 stark	0,39
0,392 schwach	

Das Radium E (Halbwertszeit 5 Tage) ergibt, wie schon oben erwähnt, ein breites verwaschenes Band und ist damit das einzige Element der Radiumreihe, das kein diskontinuierliches Spektrum liefert. Dies geht aus den übereinstimmenden Versuchen verschiedener Beobachter (11, 18) hervor. Die Geschwindigkeiten liegen zwischen 0,7 und 0,94 Lichtgeschwindigkeit. Danysz hat E-Radiumpräparate untersucht, die aus der in eine Glaskapillare gefüllten Emanation entstanden waren. Während diese Strahlungsquelle, solange noch die rasch zerfallenden Produkte vorhanden sind, das außerordentlich klare Linienspektrum gibt, erhält man merkwürdigerweise nach dem Zerfall nur ein verwaschenes Band, das geringe Intensitätsunterschiede zeigt. Es zeigt dies, daß die Inhomogenität dieser β-Strahlen nicht durch sekundäre Einflüsse vorgetäuscht sein kann. Danysz beobachtet außerdem bei dem Radium E

ein sehr schlecht sichtbares Band sehr schneller β-Strahlen, 0,94 bis 0,99 Lichtgeschwindigkeit, deren tatsächliches Vorhandensein er aber noch nicht mit Sicherheit feststellen konnte. Es erscheint auch ziemlich unwahrscheinlich, daß bei den zahlreichen Untersuchungen nach der elektroskopischen Methode, die ja solche schnellen β-Strahlen viel besser erkennen läßt, diese Strahlung übersehen worden wäre.

Das letzte Glied der Radiumreihe, das Radium F, wurde von v. Baeyer, Hahn und Meitner nach der photographischen Methode auf das Vorhandensein von β-Strahlen untersucht. Die (nicht veröffentlichten) Versuche ergaben keine Andeutung einer β-Strahlung.

Die β-Strahlen der Elemente der Aktiniumgruppe

(Radioaktinium und Zerfallsprodukte).

Halbwertszeit = 19,5 Tage.

Über die β-Strahlspektren der Aktiniumelemente liegt bis jetzt nur eine Arbeit vor (19). Es wurde Radioaktinium und seine Zerfallsprodukte untersucht. Das Radioaktiniumpräparat wurde aus seiner Lösung an einem dünnen Silberdraht von 0,15 mm Dicke, der als Kathode diente, elektrolytisch abgeschieden. Das Präparat entsprach in seiner Aktivität etwa 0,05 mg Radiumbromid. Nach neunstündiger Exposition wurde ein Bild erhalten, auf dem 7 β-Strahlgruppen zu erkennen waren:

β = 0,73 unscharf
0,67
0,60
0,53
0,49 } gut definiert
0,43
0,38 } unscharf.

Nach 10 Tagen wurde mit demselben Präparat wiederum eine Aufnahme gemacht. In dieser Zeit zerfällt das Radioaktinium teilweise, während Aktinium X (Halbwertszeit = 11,6 Tage) und der aktive Niederschlag nachgebildet werden. Da die aus dem Aktinium X entstehende Aktiniumemanation eine sehr starke Verschleierung der Platten hervorrufen würde, mußte bei diesen Versuchen der Draht mit einer Schellackschicht überzogen werden, um das Austreten der Emanation zu vermeiden. Die so erhaltene Aufnahme zeigt zunächst ein stark geschwärztes Band, ziemlich schnelle β-Strahlen, das auf Seite der schnellen β-Strahlen ein Intensitätsmaximum zeigte. Der Lage dieses

Maximums entspricht ein β-Strahl von 0,91 Lichtgeschwindigkeit. Ferner treten fünf deutliche homogene β-Strahlen auf.

$$\left.\begin{array}{r}\beta = 0{,}74\\ 0{,}66\\ 0{,}60\end{array}\right\}\text{ sehr stark}$$

$$\left.\begin{array}{r}0{,}42\\ 0{,}38\end{array}\right\}\text{ schwach}$$

Schwierigkeiten macht hier eine eindeutige Zuordnung, denn das Präparat enthält ja auch im zweiten Falle noch Radioaktinium. Sicher ist, daß die schnellen β-Strahlen dem Aktinium X bzw. dem aktiven Niederschlag angehören. Die drei kräftigen β-Strahlen gehören wohl auch zu letzteren Elementen, während die beiden langsamsten möglicherweise dem Radioaktinium zuzuzählen sind.

Uran X (Halbwertszeit = 24,6 Tage).

Die Untersuchung der β-Strahlung des Uran X wurde von v. Baeyer, Hahn und Meitner in Angriff genommen. Bei Abschluß dieses Berichts lag erst eine Aufnahme vor, über deren Ergebnisse noch nichts publiziert ist. Es mag nur erwähnt werden, daß die Aufnahme, die in einem Magnetfeld von 138,5 Gauß nach 37stündiger Exposition erhalten wurde, auch ein teilweise diskontinuierliches Spektrum ergab. Das Ergebnis der Ausmessung der Aufnahme ergab folgendes: ein verwaschenes Band schneller β-Strahlen, das etwa

bei $\beta = 0{,}96$
und $\beta = 0{,}82$

Intensitätsmaxima zeigt.

Ein schwaches Band einer β-Strahlgruppe $\beta = 0{,}59$ und zwei scharfe Linien

$\beta = 0{,}52$ schwach
$\beta = 0{,}48$ stark.

Betrachtet man die bisherigen Resultate der Aufnahmen von magnetischen β-Strahlspektren, so erkennt man, daß noch eine Reihe von Lücken auszufüllen ist. Zunächst ist zu erwarten, daß sich mit der fortschreitenden Verbesserung der Apparatur und bei Anwendung genügend starker Präparate die Zahl der zur Beobachtung gelangenden β-Strahlgruppen in vielen Fällen noch wesentlich vermehren wird. Ein gutes Beispiel für den Fortschritt in dieser Beziehung bildet das Radium B und C, bei dem man mit schwachen Präparaten nur die neun stärksten β-Strahlgruppen nachweisen konnte, während man nach und nach die Zahl der beobachteten β-Strahlen auf weit über 60 gebracht hat.

Ferner ist die Frage noch offen, ob sich nicht durch geeignete Versuchsanordnung mit genügend starken Präparaten die besonders in der Thoriumgruppe vorkommenden kontinuierlichen Spektren in Linienspektren auflösen lassen, oder ob sie, wie es bei dem Radium *E* der Fall zu sein scheint, wirklich von inhomogenen β-Strahlgruppen herrühren.

Außerdem ist in einigen Fällen die Zuordnung der β-Strahlen zu den einzelnen Elementen noch nicht ganz durchgeführt.

Endlich fehlt noch der Nachweis einer wahrscheinlich vorhandenen sehr langsamen β-Strahlung bei dem „strahlenlosen" Mesothor 1 und dem Aktinium.

Großes Interesse theoretischer Natur beansprucht die Frage, wie man sich die Entstehung der komplizierten magnetischen Linienspektren vorstellen soll. Zur Klärung dieser Frage hat Rutherford nach Gesetzmäßigkeiten in dem Bau des bis jetzt am genauesten erforschten magnetischen Spektrums des Radium *B* und *C* gesucht. Tatsächlich lassen sich für einen Teil der β-Strahlgruppen des Radium *C* einfache Zusammenhänge feststellen. Berechnet man nämlich die Energie der β-Teilchen der einzelnen Gruppen, so findet man, daß die Differenz der Energie zwischen zwei aufeinanderfolgenden β-Strahlen der Tabelle III in zahlreichen Fällen immer dieselbe ist. So gilt dies für die β-Strahlen Nr. 9 bis 29 der Tabelle. Bei den β-Strahlen höherer Geschwindigkeit (Nr. 1 bis 9) findet man fast durchweg den doppelten Wert für diese Differenz.

Diese Tatsachen stehen in Zusammenhang mit der von Rutherford gegebenen Theorie der Entstehung der diskontinuierlichen β-Strahlung. Aus Versuchen von Makower, Moseley, Duane und Danysz weiß man, daß jedes Atom Radium *B* oder *C* beim Zerfall nicht mehr wie 1 oder 2 β-Teilchen aussendet. Es kann also unmöglich jedes Atom die große Zahl β-Strahlgruppen aussenden, wie man sie im magnetischen Spektrum beobachtet. Rutherford nimmt deshalb an, daß jedes Atom Radium *C* bei dem Zerfall ein β-Teilchen mit ganz bestimmter, für alle Atome gleicher Geschwindigkeit aussendet. Dieses β-Teilchen wird nun bei dem Entweichen aus dem Atom, etwa durch Zusammenstöße mit anderen Teilen des Atoms, einen Geschwindigkeits- bzw. Energieverlust erleiden, der für die einzelnen Atome ganz verschieden ausfallen kann. Auf diese Weise kommt das komplizierte magnetische Spektrum erst durch das Zusammenwirken einer großen Zahl von zerfallenden Atomen zustande.

Von dieser Anschauung ausgehend, wird man die oben erwähnte

Tatsache, daß 20 β-Strahlen des Radium C konstante Energiedifferenz zeigen, so ausdrücken können, daß das β-Teilchen entweder durch die Zahl oder die Art der Zusammenstöße im Innern des Atoms nur ganzzahlige Vielfache einer bestimmten kleinen Energiemenge verlieren kann.

Die dem β-Teilchen entzogene Energie wird nach Rutherfords Theorie in γ-Strahlung verwandelt, so daß sich hieraus ein inniger Zusammenhang zwischen diskontinuierlicher β-Strahlung und der γ-Strahlung ergeben müßte.

Rutherford und seine Mitarbeiter (23, 24) sind mit der Klärung dieser Fragen noch beschäftigt, so daß sich ein zusammenhängender Bericht darüber noch nicht erstatten läßt. Jedenfalls erkennt man aber schon jetzt, daß das Studium der magnetischen Linienspektren der β-Strahlen neue Wege zeigt, um den Zusammenhang zwischen β- und γ-Strahlung aufzuklären und überhaupt berufen ist, neues Licht auf die Vorgänge des radioaktiven Zerfalls zu werfen.

(Eingegangen 16. Oktober 1913.)

Das elektrische Verhalten der variablen Leiter und deren Beziehungen zur Elektronentheorie.

Von **Joh. Koenigsberger.**

Ein vom Verfasser im Jahr 1907 erstatteter Bericht in diesem Jahrbuch behandelte die Elektrizitätsleitung in festen Körpern[1]). Seitdem haben die Ergebnisse vieler Beobachtungen deutlich auf die Notwendigkeit hingewiesen, eine Klasse metallischer Leiter, die variablen Leiter, von den eigentlichen Metallen und von den festen Elektrolyten zu trennen.

---

1) K. Baedeker hat 1911 ein auch die variablen Leiter umfassendes Buch über „Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern" herausgegeben.

Die metallisch durch Elektronen leitenden Substanzen lassen sich in Metalle, Legierungen und variable Leiter gliedern; letztere haben eine geringe mit der Temperatur oder anderen Bedingungen stark variierende Elektronenzahl. Sie bilden eine besondere Klasse von Leitern, die für die Elektronentheorie der Metalle von Bedeutung ist; denn man kann an ihnen prüfen, ob in den Formeln für die Leitfähigkeit, die thermoelektrischen, galvanomagnetischen, thermomagnetischen Effekte die Elektronenzahl und ihre Änderung mit der Temperatur richtig in Rechnung gesetzt wurde. Die Experimente zeigen, wie wir sehen werden, daß die einfache kinetische Theorie zwar kein getreues Abbild der Natur, doch eine vorläufig brauchbare Skizze ist. Halleffekt, Widerstand, Thermokraft sind durch bestimmte Gesetzmäßigkeiten verbunden, die der Theorie entsprechen.

Das Studium der elektrischen Eigenschaften der Elemente, des Silizium, Titan, Zirkon, Bor, Tellur hat die Auffassung bestätigt, daß die in dem elektrochemischen Verhalten der Elemente zutage tretende Affinität des Elektrons zum Atom den Charakter der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt. Die Anschauung, wonach bestimmte Metallegierungen, die einer Verbindung entsprechen, variable Leiter sein könnten, ist durch die neueren Untersuchungen als richtig erwiesen.

Die elektrolytische Leitung in festen Körpern wurde seither klarer erkannt; es wurde auch ein einfaches optisches Kriterium dafür angegeben.

Die Widerstandsformel für variable Leiter muß in ihrem dem Verhalten der Metalle entnommenen Teil, den von Kamerlingh Onnes und seinen Mitarbeitern durchgeführten Untersuchungen entsprechend, für ganz tiefe Temperaturen umgeändert werden; bei Temperaturen über 0^0 und außerdem in ihrem für die variablen Leiter charakteristischen Teil, der Abdissoziation der Elektronen, ist die frühere Formel durch die Versuche bestätigt worden.

Die variablen Leiter sind dadurch charakterisiert, daß sie allein oder teilweise ein Atom enthalten, das eine Affinität zum Elektron besitzt [1]). Solche Substanzen sind 1. Elemente, die weniger ausgeprägt elektropositiv sind als die eigentlichen Metalle und die andererseits aber auch keine so starke Affinität zum Elektron besitzen, wie die rein elektronegativen Elemente. Sie sind demnach bei gewöhnlicher Temperatur elektrolytisch nicht ausscheidbar. Zu dieser Klasse gehören die p. erwähnten Elemente. 2. Variable Leiter sind ferner Verbindungen,

1) J. Koenigsberger, Zeitschr. f. Elektrochem. 15, 97, 1909.

deren Elektronendissoziationswärme kleiner ist als die Ionendissoziationswärme. In ihnen ist ein ausgeprägt elektropositives Element, ein Schwer- oder Edelmetall mit schwach elektronegativen Elementen wie Sauerstoff, Schwefel usw. vereinigt. Ob die Dissoziationswärmen und außerdem die Affinitäten der Elektronen zu den Elementen von der Temperatur abhängen, ist noch ungewiß. In Legierungsreihen zweier Metalle, von denen eines schwach elektropositiv ist, ist die Mischung, deren Zusammensetzung einer Verbindung entspricht, variabler Leiter. Die Metalle, Legierungen (isomorphe Mischungen) und variablen Leiter sind untereinander durch Übergänge verbunden.

1. Halleffekt und galvanomagnetische Effekte.

Der isotherme Halleffekt in variablen Leitern erlaubt am ehesten, die elektronentheoretischen Formeln zu prüfen, weil der Rotationskoeffizient R_i in diesen Formeln nur von der Elektronenzahl N im ccm abhängt. Die Theorie von E. Riecke[1]) und die strengere Durchführung der elektronentheoretischen Betrachtungen von R. Gans[2]) haben $R_i = \frac{3\pi}{8eN}$ ergeben. Der Widerstand ist bekanntlich durch die Formel[3]) gegeben: $w = \sqrt{\frac{3\pi}{4}} \frac{\sqrt{f(T)}\sqrt{m}}{Nl \cdot e^2}$; für die Wurzel aus der kinetischen Energie der Elektronen $f(T)$ durch die freie Weglänge l werde die Größe χ gesetzt; dann wird $R_i : w = \frac{c}{\chi}$ sein, worin c eine Konstante ist. Bei Metallen variiert die Elektronenzahl weder mit der Temperatur noch mit der Substanz erheblich. Die Halleffekte und die Widerstände sind bei verschiedenen Metallen von ähnlicher Größenordnung, anders ist das bei den variablen Leitern. Hier reichen die Unterschiede in den Konstanten bis zur Größenordnung 10^8, und trotzdem ist $R_i : w$ nahezu bis auf etwa eine Zehnerpotenz gleich (vgl. u.). Das zeigt, daß die elektronentheoretischen Formeln in erster Annäherung das Richtige treffen. Die Metalle dagegen weisen beim Halleffekt wie bei den andern Erscheinungen mehr auf das hin, was den Formeln noch fehlt. Das ist hier, wie die Zeichenverschiedenheit der Halleffekte zeigt — die Theorie verlangt R_i negativ —, vielleicht direkt oder indirekt ein Einfluß der inneratomaren und molekularen Magnetfelder. Man kann dem vorläufig formal

1) E. Riecke, Wied. Ann. 66, 545, 1898. Durch Spezialisierung ergibt sich bis auf den Zahlenfaktor die Formel von R. Gans.

2) R. Gans, Ann. d. Phys. 20, 293, 1906.

3) Vgl. z. B. Verh. d. Dt. phys. Ges. 14, 275, 1912.

dadurch Rechnung tragen, daß man den Ausdruck für R_i mit $1 + \psi$ multipliziert, worin $\psi = \frac{\int H_m \, dN}{H_A N}$ bedeutet; H_a ist das äußere, H_m ist das innermolekulare Feld, in dem die Elektronenzahl dN sich in einem bestimmten Zeitpunkt bewegt. Demnach muß eigentlich $R_i : w = c \cdot \frac{1 + \psi}{\chi}$ sein, und die geringe Inkonstanz von $R_i : w$ ist ein Maß für die Verschiedenheit von $\frac{1 + \psi}{\chi}$, der Weglänge und der inneren magnetischen Felder; diese besitzen nach den Beobachtungen bei den verschiedenen Metallen und den variablen Leitern dieselbe Größenordnung, denn für die magnetisch einheitlichen Metalle [1]) ist der Mittelwert von $\frac{R_i}{w} = 4 \cdot 10^2$, für Molybdänglanz erhalten wir $7{,}2 \cdot 10^2$, für Silizium $2{,}1 \cdot 10^3$, für Graphit $8{,}2 \cdot 10^2$, für Kupferjodür nach Baedeker-Steinberg $1{,}2 \cdot 10^2$, für Tellur nach H. Kamerlingh Onnes und B. Beckmann $2{,}0 \cdot 10^2$; für $SbCd$: $5 \cdot 10^2$ nach A. W. Smith.

Zu dem experimentellen Teil ist noch folgendes zu bemerken. Die Theorie verlangt die Werte des isothermen Hallkoeffizienten R_i, das Experiment gibt aber eine Größe ρ, die Korrektionen verlangt, auf die zum Teil schon H. Zahn [2]) und M. Corbino [3]) aufmerksam gemacht haben. 1. müssen die entstehenden Thermokräfte infolge transversaler Temperaturdifferenz (Ettinghauseneffekt) berücksichtigt und 2. die Reduktion des adiabatischen Halleffekts auf den isothermen Halleffekt (für welch letzteren die einfachen elektronentheoretischen Beziehungen gelten) vorgenommen werden. Die erste Korrektion ist dann erheblich, wenn wie bei den variablen Leitern die Thermokräfte und Ettinghauseneffekte groß sind und wenn gleichzeitig die von außen durch Wärmeleitung fortgeführte Wärmemenge klein ist verglichen mit der durch Ettinghauseneffekt in der Platte von bestimmter Dicke produzierte Wärmemenge. Je dicker die Platte eines variablen Leiters und je größer ihre innere Wärmeleitung verglichen mit der äußern ist, um so erheblicher ist die Korrektion. Während bei Kupferjodür auf Glas ρ praktisch $= R_i$ ist, kann z. B. an Siliziumplatten der Unterschied das 10fache betragen und stark von der Temperatur abhängen.

---

1) *Hg* und *Sn* gehören nach den Untersuchungen von M. Owen (Ann. d. Phys. **37**, 657, 1912) nicht dazu.

2) H. Zahn, Ann. d. Phys. **14**, 886, 1904 und **16**, 148, 1905.

3) M. Corbino, Rend. Acc. Linc. (5) **20**, 914, 1911; Phys. Zeitschr. **12**, 842—845, 1911.

Der Halleffekt an variablen Leitern ist erst in neuester Zeit studiert. Die Messungen von K. Baedeker[1]) und seinem Schüler K. Steinberg[2]) haben den Zusammenhang des Halleffekts mit der Leitfähigkeit bei einer Substanz gezeigt und damit die Prüfung einer wichtigen Beziehung der Elektronentheorie ermöglicht. Diese Autoren fanden, daß mit zunehmendem Jodgehalt des Präparates die Abnahme des elektrischen Widerstandes und des Halleffektes parallel gehen. Wird der Rotationskoeffizient als Ordinate, der Widerstand als Abszisse aufgetragen, so ist für die höheren Widerstandswerte bei relativ geringem Jodgehalt die Kurve eine Gerade. Bei höherem Jodgehalt und damit zusammenhängendem stärkeren Abnahmewiderstand ändern sich aber die Rotationskoeffizienten weniger als man es erwarten sollte; denn die Neigung der geraden Linie würde erfordern, daß bei höherem Jodgehalt der Rotationskoeffizient sein Zeichen wechselt, was nicht zutrifft. Dies Verhalten wird vielleicht später Schlüsse über die magnetische Beschaffenheit der Moleküle erlauben, an denen durch den Jodzusatz zuerst die Elektronen frei werden. Hier seien nur einige Zahlen gegeben. In der Tabelle bedeutet w den spezifischen Widerstand in Ohm pro ccm, R ist der praktisch wohl als isotherm anzusehende Rotationskoeffizient des Halleffekts,

w:	R:
94,0	11000
7,50	880
2,91	340
0,76	84,9
0,234	24,5
0,120	6,90
0,0805	3,91
0,0310	1,00
0,0108	0,240

G. Gottstein hat den Halleffekt an Graphit, eisenhaltigem Silizium und Molybdänsulfid (Molybdänglanz senkrecht zur Achse) bei 16° und 90° gemessen. Diese Substanzen wurden in relativ dicker Schicht von 5 mm und mehr untersucht; sie waren von schlechten Wärmeleitern (Luft) umgeben. Sie besitzen eine relativ zu ihrer elektrischen Leitfähigkeit große Wärmeleitung, daher müssen alle oben erwähnten Korrektionen sorgfältig beachtet werden. Die Untersuchung an den Molybdänglanzblättern ist deshalb interessant, weil die Platte aus

1) K. Baedeker, Ann. d. Phys. **29**, 581, 1909.

2) K. Steinberg, Ann. d. Phys. **35**, 1011, 1911.

vollkommen zusammenhängenden absolut rißfreien Spaltblättchen bestand; ein solches läßt sich leicht optisch im durchfallenden roten Licht untersuchen; es erwies sich als vollkommen homogen und einheitlich orientiert. Deshalb treten hier auch Erscheinungen, wie sie Galpel an Wismut usw. beobachtete, nicht auf. Damit in Zusammenhang steht vielleicht, daß die longitudinale Widerstandsänderung im Magnetfeld ebenso, wie das K. Baedeker am Kupferjodür beobachtete, verschwindend klein ist. Es ist ϱ der unkorrigierte, direkt gemessene Hallkoeffizient, R_a der unter Berücksichtigung des Ettinghauseneffektes korrigierte adiabatische, R_i der isotherme Hallkoeffizient. Letzterer wird in der folgenden Tabelle mit den aus den Widerständen nach der Formel des Verfassers berechneten relativen Elektronenzahlen $\frac{1}{N} = c \cdot \frac{w}{1 + \alpha t + \beta t^2}$, worin c von der Temperatur unabhängig ist, verglichen. Es werden die Quotienten der Hallkoeffizienten R_i bei den zwei Temperaturen und die der Elektronenzahlen nebeneinandergestellt. Die Widerstände w sind von W. Eyth durch Abkompensation von Potentialdifferenzen bestimmt worden; sie sind daher frei von Fehlern durch etwaige Übergangswiderstände. Der aus diesen Widerständen berechnete Quotient der relativen Elektronenzahlen (vgl. oben) ist mit $Q(N)$ bezeichnet. Der Ettinghauseneffekt ist mit P bezeichnet. Das Verhältnis der Ettinghauseneffekte bei den zwei Temperaturen ist ebenfalls angegeben.

		ϱ	R_a	R_i	$Q(R_i)$	w	$Q(N)$	P	$Q(P)$
Graphit	17	$-5{,}7 \cdot 10^{-1}$	$-7{,}10 \cdot 10^{-1}$	$-4{,}87 \cdot 10^{-1}$	1,11	$4{,}56 \cdot 10^{-4}$	1,14	$-6{,}0 \cdot 10^{-5}$	1,08
	90	$-5{,}2 \cdot 10^{-1}$	$-6{,}15 \cdot 10^{-1}$	$-4{,}41 \cdot 10^{-1}$		$4{,}37 \cdot 10^{-4}$		$-5{,}5 \cdot 10$	
Siliziumeisen 5,2% Fe	18	$+24{,}5$	$+185$	$+110$	1,35	$5{,}29 \cdot 10^{-2}$	1,52	$+2{,}6 \cdot 10^{-3}$	1,38
	90	$+19{,}2$	$+129$	$+81$		$4{,}57 \cdot 10^{-2}$		$+1{,}9 \cdot 10^{-3}$	
Molybdänglanz	18	$-1{,}85 \cdot 10^{3}$	$-2{,}8 \cdot 10^{2}$	$-1{,}3 \cdot 10^{3}$	2,67	1,65	2,04	$+2{,}8 \cdot 10^{-2}$	3,—
	90	$-0{,}59 \cdot 10^{3}$	$-8{,}8 \cdot 10^{3}$	$-4{,}9 \cdot 10^{2}$		1,03		$+9 \cdot 10^{-3}$	

Man sieht aus diesen Daten, daß bei Graphit und auch noch bei dem eisenhaltigen Silizium eine befriedigende Übereinstimmung zwischen den Quotienten der Halleffekte bei den beiden Temperaturen und den Widerständen vorhanden ist. Für Molybdänglanz ist sie schon deshalb weniger gut, weil die Messung des Hall- und Ettinghauseneffektes schwierig und daher weniger genau ist.

Außerdem liegen noch Messungen von E. van Aubel[1]) vor, der den Halleffekt in Platten aus sibirischem Graphit mit dem von Antimon (Kahlbaum) verglichen hat und ihn (ohne Berücksichtigung der Korrektionen?) etwa 5mal so groß gefunden hat. Das Vorzeichen war hier wie bei uns negativ. van Aubel[2]) hat auch den Halleffekt von Wismutsulfid und Wismutmischungen gemessen. R des reinen Wismutsulfids ist doppelt so groß und von gleichem Zeichen wie bei reinem Wismut. An Silizium maß zuerst F. G. Wick[3]) den Halleffekt. Da er nicht unter Berücksichtigung des Ettinghauseneffektes korrigiert wurde, entspricht er etwa der von uns mit ϱ bezeichneten Größe. Der Halleffekt des von F. G. Wick benutzten Siliziums war entsprechend dem negativen Vorzeichen der Thermokraft negativ. Die Messung bei -100^0 scheint mir aus einem bestimmten Grund (Änderung des Widerstandes mit der Temperatur) und wegen der größer werdenden Korrektionen durch den Ettinghauseneffekt nicht ganz einwandfrei.

A. W. Smith[4]) hat dann an positivem Silizium (Silizium mit positiver Thermokraft nach der Bezeichnung von Baedeker, negativer Thermokraft nach der Bezeichnung von Jäger und Diesselhorst u. d. Verf.), also an Silizium von derselben Art wie das von uns benutzte, den Halleffekt bei Zimmertemperatur und verschiedenen Feldstärken gemessen. Die Korrektionen für den Ettinghauseneffekt sind nicht angebracht, daher ist diese Zahl etwa mit unserem Werte von ϱ zu vergleichen; sie stimmt damit einigermaßen überein. Die Unabhängigkeit des Hallkoeffizienten ϱ von der Feldstärke ist für Silizium durch die Messung von A. W. Smith einwandfrei festgestellt. Derselbe Verfasser hat ferner[5]) an Pyrit (Eisendisulfid) den nichtkorrigierten Rotationskoeffizienten $\varrho = -0{,}296$ und an einem Bleiglanz $-34{,}2$, an einem anderen Bleiglanz -251 gefunden. Diese Koeffizienten entsprechen vermutlich auch dem unkorrigierten adiabatischen Halleffekt ϱ; der bezüglich der Thermokräfte korrigierte isotherme Halleffekt könnte erheblich davon verschieden sein. Die Leitfähigkeiten der untersuchten Präparate sind leider nicht angegeben; daher läßt sich die Beziehung $\frac{R}{w} = \text{const.} \cdot \frac{1+\psi}{\chi}$ nicht prüfen. Sehr interessant ist die von A. W. Smith studierte Abhängigkeit des Halleffekts von

1) E. van Aubel, C. R. **153**, 331, 1911.
2) E. van Aubel, C. R. **135**, 786, 1902 u. Phys. Zeitschr. **4**, 617, 1903.
3) F. G. Wick, Phys. Rev. **27**, 76, 1908.
4) A. W. Smith, Phys. Rev. **30**, 1, 1910.
5) A. W. Smith, Phys. Rev. **1**, 339, 1913.

der Temperatur bei Tellur, die durch einen Sprung des Koeffizienten die bekannte von H. Haken[1]) sicher gestellte Umwandlung von α-Tellur in β-Tellur bei 275° (Haken 354°) anzeigt.

Bis zu tiefen Temperaturen reichen die Messungen von H. Kamerlingh Onnes[2]) und B. Beckmann.

Halleffekt für Tellur.

H	R 291° K	89° K	20,3 K	14,5° K
3720	185,5	210,5	214,5	211
7260	187	212	212	206,5
10270	183,5	207	208,5	204,5

Tellur.

Temperatur	Widerstand
289° K	0,212
90°	0,119
20,3	0,122
14,5	0,126

Auch hier ist der Parallelismus im Gang des unkorrigierten Halleffekts und Widerstands beachtenswert; eine quantitative Prüfung ist nicht möglich, da wir hier den bezüglich Ettinghauseneffekt korrigierten und den isothermen Halleffekt nicht kennen.

Die Änderungen des Widerstandes bei Gleichstrom durch ein Magnetfeld sind auch an variablen Leitern studiert worden. P. Lenard[3]) hat Tellur untersucht. Wird der Widerstand im Felde 0 = 1 gesetzt, so ist der Widerstand im Feld 11450 = 1,0016 bis 1,003. Genaue Messungen liegen noch über den Gleichstromwiderstand des Graphit vor, die D. E. Roberts[4]) auf Veranlassung von I. H. G. du Bois ausgeführt hat. Das Ergebnis seiner Messungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß Graphit entsprechend seiner hohen diamagnetischen Suszeptibilität eine starke Widerstandszunahme im Magnetfeld besitzt. Die Größe derselben hängt sehr von dem Ma-

1) H. Haken, Ann. d. Phys. (4) **32**, 291, 1910.

2) H. Kamerlingh Onnes u. B. Beckmann, Comm. Leiden Labor. **132**, 1913.

3) P. Lenard, Wied. Ann. **39**, 669, 1890.

4) D. E. Roberts, Ann. d. Phys. **40**, 453, 1913.

terial ab. Wie im Abschnitt 3 erörtert, sind die Widerstände von Kohle und Graphitsorten sehr verschieden. Roberts fand, daß der Graphit, der den kleinsten Widerstand, ferner einen positiven Temperaturkoeffizienten besitzt und am stärksten diamagnetisch ist, die stärkste Widerstandszunahme zeigt. Die Zunahme in einem Querfeld von 20000 Gauß variiert zwischen 300 und 500 Proz. des feldfreien Widerstandes. Der Widerstand R' im Querfeld φ ist etwa darstellbar durch eine Formel $\frac{R'}{R_0} = \frac{R}{R_0} + A \cdot \varphi^m$, worin $m = 1,74$ ist, während $\frac{R}{R_0}$ zwischen 1,1 und 1,02 und A zwischen 0,0162 und 0,0214 liegt. Die andern Graphitsorten hatten eine um so kleinere Widerstandszunahme, je größer der spezifische Widerstand war. Der von uns auf seine thermoelektrischen und galvanomagnetischen Eigenschaften untersuchte Ceylon-Graphit, der nach den Messungen von J. Weiss und von W. Eyth einen spezifischen Widerstand von rund $4 \cdot 10^{-4} \Omega$ besitzt, zeigte in einem Querfeld von 26 Kilo Gauß eine Widerstandszunahme von 163 Proz.

Ein früher von O. Reichenheim untersuchter Graphit mit dem spezifischen Widerstand von $3 \cdot 10^{-3}$, der bei steigender Temperatur starke Widerstandsabnahme aufweist, war paramagnetisch und zeigte keinerlei Widerstandsänderung durch das Magnetfeld.

Die stark diamagnetischen α-Graphite haben bei niedriger Temperatur (-179^0) eine fast 100 mal größere magnetische Widerstandsänderung als bei gewöhnlicher Temperatur. D. E. Roberts hat noch weitere genaue Messungen des Temperatureinflusses zwischen $+179^0$ und -179^0 ausgeführt und die verschiedenen Isothermen der Widerstandsänderung bei variabler Feldstärke graphisch dargestellt.

Roberts erwähnt auch beiläufig, daß das Magnetfeld von 26000 Gauß die thermoelektrische Kraft des Graphits viermal vergrößert.

Die elektrische Hysteresis ist nicht für die Halbleiter charakteristisch oder besonders groß, sondern tritt bei ihnen unter denselben Bedingungen auf wie bei gleich beschaffenen Metallen. Wie P. Lenard[1]) fand, zeigt Tellur ebenso wie Wismut und Antimon verschiedene Leitfähigkeit für Gleichstrom und Wechselstrom von der Periode 10000; diese Differenz ist innerhalb und außerhalb des Magnetfeldes und je nach der Richtung des Magnetfeldes dem Zeichen wie der Größe nach verschieden. Dieser Wechselstrom-Gleichstromeffekt beruht, wie Pallme-König[2]) zeigte, bei Wismut auf einer elektrischen Hysteresis. H. Gei-

1) P. Lenard, Wied. Ann. **39**, 619, 1890.
2) P. Pallme-König, Ann. d. Phys. **25**, 921, 1908.

pel[1]) untersuchte nach der Methode von Seidler diese Erscheinung auch am Tellur genauer. An stromdurchflossenen Tellurdrähten ist nach einer Zeit von etwa $4 \cdot 10^{-4}$ Sekunden nach dem Ausschalten des eingeprägten Stromes außerhalb des Magnetfeldes eine elektromotorische Kraft vorhanden. Ihre Richtung ist dieselbe wie bei Wismut. Ihre Größe betrug im maximalen Falle ca. 0,3 Proz. der angelegten Spannung. Im transversalen Magnetfeld tritt, wie bei Wismut und Antimon zu der eben erwähnten Nachwirkung eine zweite elektromotorische Kraft hinzu, die jener entgegengerichtet ist. In dem einen Fall, in dem sie gemessen wurde, betrug ihre Größe 0,1 Proz. der angelegten Spannung bei 26000 Gauß.

Thermomagnetische Effekte.

Aus den Messungen von G. Gottstein ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Ettinghauseneffekte P einwandfrei; die absoluten Werte von P sind nur bei den Substanzen ganz zuverlässig, deren innere Wärmeleitung bei den Versuchsbedingungen erheblich größer ist als die äußere. Das trifft für Graphit und auch noch für Silizium zu, dagegen für Molybdänglanz nicht mehr. Wie R. Gans zeigte, ergibt die Elektronentheorie eine Beziehung zwischen Halleffekt und Ettinghauseneffekt; nach einigen Umformungen kann man diese schreiben $P = \frac{3e}{2a} R = - R \cdot 1{,}1 \cdot 10^{-4}$. Hieraus ergibt sich, daß P dieselbe Temperaturabhängigkeit wie R aufweisen soll, was die Versuche von G. Gottstein bestätigt haben.

	$\frac{R_0}{R_{100}}$	$\frac{P_0}{P_{100}}$
Silizium. . . .	1,35	1,38
Graphit. . . .	1,11	1,08
Molybdänglanz .	2,67	ca. 3

	P beob.	P ber.
Silizium	$+2{,}6 \cdot 10^{-3}$	$-1{,}3 \cdot 10^{-2}$
Graphit	$-5{,}9 \cdot 10^{-5}$	$+5{,}3 \cdot 10^{-5}$
Molybdänglanz . .	$+3 \cdot 10^{-2}$	$+1{,}4 \cdot 10^{-1}$
Eisen	$-5{,}7 \cdot 10^{-8}$	$-1{,}2 \cdot 10^{-8}$
Nickel	$+2{,}8 \cdot 10^{-8}$	$-5{,}1 \cdot 10^{-7}$

1) H. Geipel, Ann. d. Phys. 38, 149, 1912.

Die Beziehung $P = -R \cdot 1{,}1 \cdot 10^{-4}$ ist, wie man sieht, angenähert der Größenordnung nach erfüllt, das beobachtete P ist aber meist kleiner als das berechnete, bei Graphit stimmt sie genau. Also trifft die Theorie quantitativ ungefähr das Richtige; wie die Vergleichung mit den Metallen zeigt, ist der Einfluß der verschiedenen Elektronenzahlen richtig wiedergegeben. Dagegen stimmt auch hier wieder das Zeichen nicht, wohl auch weil die innern magnetischen Felder vernachlässigt sind.

E. van Aubel[1]) hat die thermomagnetischen Transversal- und Longitudinaleffekte an Wismutbleilegierungen gemessen und gefunden, daß keine einfachen Gesetzmäßigkeiten zwischen den Zeichen dieser Effekten bestehen.

A. W. Smith[2]) hat auch den Nernsteffekt an den Metallegierungen bzw. Verbindungen $Sb-Cd$ und $Bi-Sb$ bestimmt. Nur kaum merklich heben sich in der Kurve der Legierungen von verschiedenem Prozentgehalt die Verbindungen $SbCd$, $SbCd_2$ und Bi_6Sb heraus. Der Nernsteffekt hängt demnach primär kaum mit dem Halleffekt, sondern eher mit Thermokraft oder Thomsonwärme zusammen und die Theorie bestätigt das.

Wie H. Zahn[3]) ausgeführt hat, läßt sich aus der von R. Gans gegebenen Elektronentheorie der thermomagnetischen Erscheinungen für den Koeffizienten des Nernsteffekts Q die Formel herleiten

$$Q = \frac{1}{8}\sigma_0 R_0 \frac{\alpha}{3e}(18 + b - b^2),$$

worin $b = 2T\frac{\partial \lg N}{\partial T}$. Ist $N = N_0 \cdot e^{-\frac{q}{T}}$, so wird $b = \frac{2q}{T}$.

Da, wie G. Gottstein und der Ref. zeigten, $\frac{R_0}{w} = \sigma_0 R_0$ konstant sind (vgl. S. 87), so wird Q auch bei elektronenarmen Substanzen, so lange b bzw. q nicht sehr groß oder T sehr niedrig ist, zwischen $1 \cdot 10^{-3}$—$4 \cdot 10^{-3}$ liegen, darf also nur wenig von dem Wert bei Metallen verschieden und dem Zeichen des Halleffekts entgegengesetzt sein. Mit ersterem stimmen die oben erwähnten Beobachtungen von A. W. Smith. Dagegen stimmt hier wie bei dem Ettinghauseneffekt das beobachtete Zeichen des Effekts nicht mit dem theoretischen. Eine Übereinstimmung ist aber schon deshalb nicht zu erwarten, weil die Thermokräfte in der

1) E. van Aubel, C. R. **136**, 1131, 1903.
2) A. W. Smith, Phys. Rev. **32**, 178, 1911.
3) H. Zahn, Phys. Zeitschr. **14**, 926, 1913.

Theorie von Gans gemäß der Theorie von Lorentz $e = \frac{R}{F} \lg \frac{N_a}{N}$ angesetzt sind. Es wird in 2. gezeigt, daß diese Beziehung das Zeichen nicht und die Größe von e nur der Reihenfolge nach wiedergibt. Eine Theorie der thermomagnetischen Effekte dürfte also nur die Beziehung für den Halleffekt $R = \frac{3\pi}{8eN}$ als richtig annehmen, müßte aber für Thermokräfte und Peltierwärmen die aus der Erfahrung gewonnenen Werte einsetzen.

2. Thermoelektrizität.

Über die Thermokräfte von variablen Leitern liegen zahlreiche Untersuchungen vor. Hier sind, abgesehen von den ersten mehr qualitativen Beobachtungen von Bunsen, Becquerel, Flight, Schrauf und Dana insbesondere noch die Untersuchungen von Seebeck, Hankel, Stefan und von A. Abt zu erwähnen. Bei diesen macht sich allerdings die Schwierigkeit geltend, die wahre Temperatur der Lötstellen oder Berührungsstellen der kurzen Stäbe zu bestimmen, die um 10—20° von der Temperatur der umgebenden Flüssigkeit verschieden sein kann. Daher sind die Beobachtungen z. T. mehr qualitativer Natur. Wir geben hier zunächst die Spannungsreihe nach A. Abt[1]):

Chalkopyrit, Pyrolusit, Wismut, Zink, Nickel, Kupfer, Kadmium, Nickelerz, Kohle (für Bogenlicht), Eisen, Pyrrhotit, Antimon, Pyrit.

Von den quantitativen Ergebnissen sei angeführt, daß die Thermokraft von Bleiglanz gegen Pyrit 13, die von Kupferkies gegen Pyrit 10,8mal größer ist als die eines Wismutantimonelementes.

K. Baedeker[2]) hat dann die Thermokräfte dünner, auf Glas niedergeschlagener Schichten von variablen Leitern bestimmt; diese Messungen sind ganz zuverlässig, da bei der geringen Wärmeleitung des Glases und der dünnen Schicht kein Temperatursprung auftreten kann. Die Thermokraft gegen Kupfer (wenn der Strom an der wärmeren Kontaktstelle zum Kupfer fließt) war:

	MV. p. 1° bei 50°
CuS	+6,9
CdO	—30
Cu_2O	—480

Genauere Messungen der Thermokräfte von Halbleitern, die nicht in dünnen Schichten herzustellen sind, sind dann auf Veranlassung

1) A. Abt, Ann. d. Phys. 2, 266, 1900.
2) K. Baedeker, Ann. d. Phys. 22, 749, 1913.

des Referenten von J. Weiß[1]) ausgeführt worden. Hierbei zeigte sich, daß es notwendig ist, die Temperatur der Lötstelle selbst zu messen. Wenn die kurzen Stäbe in Kupfer eingespannt werden, das in schmelzendes Eis oder Dampf von siedendem Wasser taucht, so kann doch die Temperatur der Lötstelle bis um 10^0 verschieden von der dieser Medien sein. Es ergaben sich für

Molybdänsulfid $\perp c$	$+7{,}5\cdot 10^{-4}$ V.
Eisenoxyd $\perp c$	$+5\ \cdot 10^{-4}$ „
Manganoxydhydrat $\parallel c$ . . .	$+2\ \cdot 10^{-4}$ „
Eisendisulfid (Pyrit)	$+2\ \cdot 10^{-4}$ „
Eisenoxyduloxyd	$+3{,}4\cdot 10^{-5}$ „
Graphit $\perp c$	$+5{,}4\cdot 10^{-6}$ „
Eisensulfid	$-2{,}6-10^{-5}$ „
Eisentitanoxyd $\perp c$	$-1{,}4\cdot 10^{-4}$ „
Silizium (de Haen[2])) eisenhaltig	$-4{,}7\cdot 10^{-4}$ „

$+$ bedeutet, daß der Strom an der heißen Kontaktstelle zum Kupfer fließt.

Thermokraft von Eisenglanz gegen Cu nach H. Bäckström[3]) (Stab $\parallel$ Achse) $+288$ MV. Thermokraft (Stab $\perp$ Achse) $+314$ MV.

Thermokraft des regulären Arsenkies gegen $Cu - 242$ MV. unabhängig von Richtung nach H. Bäckström.

Die Änderung der Thermokraft e mit der Temperatur $t = \frac{de}{dt}$ ist dann von G. Gottstein[4]) auf Veranlassung des Ref. untersucht worden. Die Schwierigkeit solcher Messungen liegt in der genauen Bestimmung der in Betracht kommenden Temperaturdifferenz. Die Kompensation der thermoelektrischen Kraft selbst bietet natürlich keine Schwierigkeiten. Die Versuchsanordnung, um den störenden Temperatursprung an den Lötstellen zu vermeiden, ist a. a. O.[4]) angegeben. Zahlen finden sich S. 102, wo die theoretische Beziehung zwischen $\frac{de}{dt}$ und der Thomsonwärme erörtert sind.

Eine direkte Prüfung der elektronentheoretischen Gleichungen $e = \frac{R}{F}\lg\frac{N_1}{N_2}$ konnte K. Baedeker[5]) an jodhaltigem Kupferjodür vor-

1) J. Weiss, Diss., Freiburg i. B. 1910.
2) Die Untersuchungen über Silizium sind S. 104 besprochen.
3) H. Bäckström, Kgl. Svenska Ak. Stockholm 553, 1888.
4) G. Gottstein, Inaug.-Diss. 1913, Freiburg i. B.
5) K. Baedeker, Nernst-Festschr., S. 62, Leipzig 1912.

nehmen. Mit zunehmendem Jodgehalt wächst die Leitfähigkeit. Falls hierbei, was in erster Annäherung zutreffen wird, die mittlere Weglänge und die inneren magnetischen Felder an den Stellen, wo die freien Elektronen sich bewegen, unverändert bleiben, so muß die Leitfähigkeit der Elektronenzahl proportional sein. Die Versuche haben dies bestätigt, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Widerstand in Ohm	Thermokraft in MV. p. 1°	Const. $\frac{R}{F}$ ber.
3736	200	188
4500	222	191
6450	245	186
12780	290	185
23600	310	200
118000	460	186
125000	501	190
615000	589	186

Trägt man die Werte der Logarithmen des Widerstandes als Abszisse und die Thermokraft als Ordinate auf, so erhält man eine gerade Linie, deren Winkel mit der Abszissenachse ziemlich genau den theoretisch verlangten Wert $\left(\frac{R}{F} = 198{,}5\right)$ gibt.

Führt man in die Formel Zehnerlogarithmen und Mikrovolt pro Grad ein, so soll die Konstante im Mittel $= 198$ sein, während die Beobachtung für ein Präparat 200, für das andere 188, für ein drittes 195 ergibt.

Die Versuche von Baedeker würden aber auch durch eine Formel $e = \frac{R}{F} \lg \frac{N_1}{N_2} \cdot c$ dargestellt werden. Statt der Elektronenzahl N könnte auch der Quotient Elektronen durch Atomzahl mal irgend einer für die Substanz charakteristischen Konstante stehen. Doch muß bei dieser Temperatur der Elektronendruck oder die betr. Ursache der absoluten Temperatur proportional sein, also der Equipartition entsprechen.

Von schlechtleitenden Substanzen mit sehr geringer Elektronenzahl hat W. Planck[1]) auf Veranlassung von W. Voigt die Thermokraft von Antimonglanz untersucht. Er findet in der Richtung der a-Achse im Mittel etwa $+1{,}7 \cdot 10^3$ MV., parallel b etwa $+1{,}7$ bis $1{,}35 \cdot 10^3$ MV., parallel der c-Achse bei etwa 50^0 mittlerer Temperatur etwa $1{,}5 \cdot 10^3$.

1) W. Planck, Inaug.-Diss. Göttingen 1913.

Eine Art Hysteresis machte sich geltend, vielleicht analog derjenigen, die A. Weißenberger[1]) an Glas viel stärker gefunden hat, diese wäre dann darauf zurückzuführen, daß auch im Antimonglanz, sei es infolge von Einschlüssen, sei es in der Masse selbst, teilweise eine geringfügige elektrolytische Leitung auftritt. An Nernststiften haben I. S. Shearer[2]) und A. Weißenberger[1]) die Thermokraft gemessen. Entsprechend dem rein metallischen Charakter der Leitung und der Abwesenheit von Einschlüssen fehlt jede Hysteresis. Die Eigenschaften der neuen, nur kurze Zeit gebrauchten Nernstmasse sind nach A. Weißenberger von denen der lange gebrannten Stifte mit glasig-kristalliner Masse und etwas zerstäubtem Platin (?) (graue Färbung) an einer Elektrode deutlich verschieden. Die Flammengase beeinflussen die Thermokraft der Stifte. Im elektrischen Ofen ergab sich in ziemlich guter Übereinstimmung mit den Messungen von J. S. Shearer, der für einen nicht näher beschriebenen Stift 410 MV. findet, zwischen 980 und 1425°, für einen neuen Stift *e* im Mittel = — 500 MV., von etwa — 400 MV. bei 500° langsam bis — 540 MV. bei etwa 800° ansteigend. Ein gebrauchter Stift zeigt steileren Anstieg: von — 530 MV. bei 550° auf — 1000 MV. bei 1160°. Quarzglas hat — 540 MV. bei 900°, die Masse des Auerstrumpfes — 1100 MV. bei 1000° bis 1100°; Epidot, der Eisenoxydul enthält, hat eine Thermokraft von + 500 MV. bei 800°. Man kann sagen, die Thermokraft strebt bei sinkender Elektronenzahl einem konstanten Endwert zu.

Thermokräfte der Verbindungslegierungen.

Die Halleffekte und Leitfähigkeiten von bestimmten Legierungen, die als Verbindungen aufgefaßt[3]) werden können — hier seien nur die gut durchstudierten Beispiele von Sb, Cd und Sb_2Cd und von Bi_6Sb angeführt —, zeigen, wie S. 85 erwähnt, mehr oder minder deutlich das Verhalten der variablen Leiter. In den Thermokräften prägt sich ebenfalls aus, daß die Elektronenzahl N klein ist und mit der Temperatur abnimmt. Die Thermokräfte gegen ein Normalmetall sind, wie aus der Formel folgt, dem $\lg N$ umgekehrt proportional; sie sollen also groß sein und mit sinkender Temperatur zunehmen. Wie die Tabelle zeigt, trifft das zu:

1) Die diesbezügl. Daten sollen a. a. O. veröffentlicht werden (vgl. auch Phys. Zeitschr. **15**, 105, 1914).

2) J. S. Shearer, Phys. Rev. **34**, 238, 1912.

3) Das gilt auch für die Legierungen mit etwas anderer Zusammensetzung, die neben der Verbindung noch eines der Metalle im Überschuß enthalten.

$89\,Bi - 11\,Sb = Bi_6\,Sb$, nach G. Gehlhoff und F. Neumeier[1])

—190°	+156 MV.
—77°	+98
0°	+84
100°	+74.

Die Beziehungen zwischen Halleffekt, Widerstand, Thermokraft treten an den Metallverbindungen in den Legierungsreihen deutlich hervor.

An Legierungen haben insbesondere A. W. Smith[2]) die Halleffekte und Thermokräfte, E. Rudolfi[3]) die Thermokräfte gemessen; die Verbindungen so z. B. zwischen *Sb* und *Cd*, *Sb* und *Bi* usw. heben sich durch großen Halleffekt, hohe Thermokraft und geringe Leitfähigkeit heraus. Die Widerstände der *SbCd*-Reihe, die Thermokräfte und Widerstände der *SbBi*-Reihe sind dann auch von A. Eucken und G. Gehlhoff, G. Gehlhoff und F. Neumeier festgestellt. Als Beispiel seien folgende Reihen, die gut durchuntersucht sind, erwähnt:

Substanz	Halleffekt R	spez. Widerstand · 10^4	Thermokraft · 10^6
100 *Cd*	$+5{,}9 \cdot 10^{-4}$	$7{,}6 \cdot 10^{-6}$	—0,3(?)
70 *Cd* 30 *Sb*	—	$3 \cdot 10^{-4}$	—5
50 *Cd* 50 *Sb*	+2,10	$1{,}70 \cdot 10^{-3}$	—8
SbCd* = 48 *Cd* 52 *Sb	+14	$5 \cdot 10^{-2}$	—235
40 *Cd* 60 *Sb*	+4,5	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	—126
30 *Cd* 70 *Sb*	$+6 \cdot 10^{-1}$	$8 \cdot 10^{-4}$	—100
100 *Sb*	$+2{,}2 \cdot 10^{-1}$	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$	+32
100 *Bi*	—2,7	0,93	+72
91 *Bi* 9 *Sb*	—5,8	1,21	+87
Bi₆Sb* = 89 *Bi* 11 *Sb	—6,1	1,56	+84
87 *Bi* 13 *Sb*	—6,0	1,35	+83
80 *Bi* 20 *Sb*	—5,0	1,40	+71
50 *Bi* 50 *Sb*	+0,6	1,42	—8,6
100 *Sb*	+0,2	0,45	—32

Man ersieht, wie bei einer der Metallverbindung $Bi_6\,Sb$ und $Sb\,Cd$ entsprechenden Zusammensetzung $89\,Bi\,11\,Sb$ und $48\,Cd\,52\,Sb$ Halleffekt, Thermokraft, Widerstand große Werte besitzen, wie das die Elektronentheorie für die variablen Leiter verlangt.

1) G. Gehlhoff u. F. Neumeier, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 876, 1913.

2) loc. cit.

3) E. Rudolfi, Zeitschr. f. anorg. Chem. **67**, 65, 1910. Der Parallelismus mit der Härte, auf den Rudolfi noch hinweist, ist sehr bemerkenswert und soll a. a. O. besprochen werden.

Beachtenswert ist, daß nur Halleffekt und Widerstand das Maximum genau an der richtigen Stelle besitzen. Die Thermokraft wird durch eine geringe Beimengung von *Bi* zu der Verbindung (91 *Bi* 9 *Sb* entsprechend) noch etwas erhöht. Ähnliches gilt für *SbCd*. In den von W. Haken[1]) ermittelten Zahlen für Thermokraft und Leitfähigkeit von Metallegierungen findet man auch häufig, daß die Maxima von Thermokraft und Widerstand nicht ganz genau miteinander und mit der Zusammensetzung der Verbindung zusammenfallen, sondern erst durch Zusatz einer geringen Menge (0,1 Proz.) der einen Komponente zur Verbindung erreicht werden. Daß die Verbindungen variable Leiter sind, tritt in den Tabellen von Haken deutlich hervor.

Die Peltierwärme Π ist an variablen Leitern zuerst von G. Gottstein nach einer Methode ähnlich der von P. Curie und Laborde, Barker und Oosterhuis angewendeten gemessen worden. Es sei hier gleich die Gültigkeit der thermodynamischen Beziehung $e = \frac{\Pi}{T}$ erörtert. An denselben Stäben wurde die Thermokraft e gemessen und mit der aus dem Peltiereffekt berechneten direkt verglichen.

	Peltierwärme	e ber.	e beob.	Diff. in Proz.
Silizium Stab 1 . .	$36{,}3 \cdot 10^{-3}$	—523	—560	+7
„ „ 2 . .	$47{,}4 \cdot 10^{-3}$	—675	—640	—2
Graphit $\perp c$	$-0{,}703 \cdot 10^{-3}$	+9,97	+9,76	—2
Molybdänglanz $\perp c$.	—49,4	+706	+739	+4

Die Zahlen weisen auf eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen thermodynamischer Theorie und Experiment. Daß diese nicht ganz vollständig ist, ist Versuchsfehlern der bei den variablen Leitern infolge der Kürze der Stäbe schwierigeren Messungen zuzuschreiben. Systematische Unterschiede in einer Richtung sind nicht da.

Für die Metalle läßt sich eine interessante Folgerung ziehen. Die thermodynamische Beziehung ist nämlich bei Metallen auch nicht genau erfüllt. Man kann dies entweder Versuchsfehlern oder Irreversibilität der Vorgänge infolge Wärmeleitung oder einem noch nicht entdeckten thermomagnetischen Phänomen zuschreiben. Bei variablen Leitern ist das Verhältnis Wärmeleitung zu Elektrizitätsleitung (vgl. Abschnitt 5) mehr als tausendmal größer wie bei Metallen. Die Irreversibilität bedingende Wärmeleitung überwiegt um soviel die Elektrizitätsleitung. wenn also die Irreversibilität die Ursache der nicht vollkommenen

1) W. Haken, Ann. d. Phys. **32**, 291, 1910.

Gültigkeit der thermodynamischen Beziehung wäre (Fehler etwa 5 Proz.), so müßte bei den variablen Leitern dieser Fehler entsprechend tausendmal verstärkt auftreten. In Wirklichkeit ist, wie aus obiger Tabelle hervorgeht, der Unterschied zwischen Beobachtung und Berechnung bei den variablen Leitern nicht größer; also sind die irreversiblen Vorgänge ohne Einfluß.

Über die Thomsonwärme μ von variablen Leitern liegen nur ganz wenige Messungen vor. Diese sollen gleich zur Prüfung der thermodynamischen Beziehung $\frac{de_{12}}{dt} = \frac{\mu_2 - \mu_1}{T}$ verwendet werden; $\frac{de}{dt}$ ist in genügender Annäherung $\frac{(e)_{T_2} - (e)_{T_1}}{T_2 - T_1}$, falls T_2 und T_1 nicht sehr verschieden sind.

J. Weiss[1]) hat die Thomsonwärme des Siliziums genau gemessen. Sie ergab sich bei $46^0 = -1{,}9 \cdot 10^{-4}$ g cal. pro Coulomb. Die Meßmethode ist loc. cit. eingehend beschrieben. Schwieriger waren die Messungen an Molybdänglanz, dessen Thomsonwärme positiv und etwa $= 3 \cdot 10^{-5}$ bei 50^0 ist. Noch wesentlich schwerer war die Messung am Graphit, weil dieser eine vorzügliche Wärmeleitung besitzt und die Thomsonwärme klein ist. Hier konnte nur die Größenordnung zwischen 0,5 und $1{,}10^{-6}$ g cal. bei 50^0 festgestellt werden.

G. Gottstein[2]) hat dann die thermodynamische Beziehung zwischen Temperaturabhängigkeit der Thermokraft und Thomsonwärme geprüft, indem er die Thermokraft pro Grad e bei verschiedenen Temperaturen bestimmte. Er findet an demselben Stab, an dem J. Weiss die Thomsonwärme des Siliziums gemessen hat, e bei $34{,}4^0 = -688$ gegen Eisen, e bei $76{,}7^0 = -642$ gegen Eisen. Daraus berechnet sich unter Berücksichtigung der übrigens relativ geringen Thomsonwärme des Eisens ($-2{,}6 \cdot 10^{-6}$) $-0{,}86 \cdot 10^{-4}$ g cal., während die Beobachtung $-1{,}9 \cdot 10^{-4}$ ergibt. Für Molybdänglanz ist e bei $23 = 750$ MV. gegen Eisen bei $70{,}6^0 = 716$ MV.; daraus berechnet sich $\mu = +5{,}4 \cdot 10^{-5}$ g cal., während die Beobachtung etwa $3 \cdot 10^{-5}$ ergibt. Graphit hat gegen Eisen bei 27^0 +20,3 MV., bei 58^0 +19,02. Daraus berechnet sich $\mu = +0{,}47 \cdot 10^{-6}$, während die Beobachtung $1 \cdot 10^{-6}$ ergibt.

Daß sich die Größe $\frac{de}{dt}$ sehr genau ermitteln läßt und sie trotz etwas verschiedener Werte von e an 2 Stäben gleich ausfällt, zeigen folgende Messungen von G. Gottstein:

1) J. Weiss, Ann. d. Phys. 38, 696, 1912.
2) loc. cit.

	Mitteltemp.	I	II	hieraus berechnet sich
Silizium m.5,2Proz. Fe gegen Eisen	−11,5	720	—	$\mu_I = 0,87$ bei 55°
	34,4	672	688	
	72,3	633	—	$\mu_{II} = 0.86$ bei 55°
	76,7		642	

Das Verhalten der variablen Leiter entspricht also durchaus dem der Metalle. Die Beziehung zwischen Peltierwärme und Thermokraft ist offenbar streng gültig; nur Fehler der Messungen, nicht aber Irreversibilität oder noch unbekannte Effekte sind die Ursache der nicht ganz vollkommenen Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Bei den Thomsonwärmen sind die Unterschiede vielleicht zu groß, als daß man sie Beobachtungsfehlern zuschreiben kann, obgleich die Messungen von Thomsonwärme schwerer und die Fehler etwa fünf bis zehnmal größer wie bei den Peltierwärmen sind. [Bei Metallen liegt die Schwierigkeit mehr in der genauen Bestimmung von $\frac{de}{dt}$; es sei hier nur auf die Messungen und Diskussionen von E. Lecher, P. Cermak und E. Oosterhuis hingewiesen.]

Aus dem obigen folgt: Die Elektronentheorien werden, soweit sie statistischer Natur sind, von selbst die Beziehung zwischen Peltierwärme und Thermokraft richtig ergeben. Die Thomsonwärme dagegen wird man theoretisch noch nicht exakt fassen können, da weitere Experimente erst aufdecken müssen, welche Ursache die thermodynamische Beziehung zum Teil ungültig macht. Immerhin ist beachtenswert, daß bei den variablen Leitern, die die größte Thomsonwärme besitzen, die Beziehung dem Zeichen und der Größenordnung nach stimmt.

Die elektronentheoretische Beziehung für die Thermokraft ist durchsichtiger als die für die Thomsonwärme, die eine abgeleitete Größe ist. Obgleich das Schlußergebnis bei Gültigkeit der thermodynamischen Beziehung dasselbe sein muß, halte ich es für nützlicher, die Änderung der Thermokraft e mit der Temperatur als die Größe der Thomsonwärme bei verschiedenen Substanzen zu diskutieren. Die Änderung der Thermokraft mit der Temperatur (und damit die Thomsonwärme, vgl. S. 101) hängt von der Änderung des Elektronendruckes ab. Dieser ist aber nicht nur durch die Elektronenzahl und die kinetische Energie, sondern auch durch eine sein Zeichen bestimmende Ursache, vielleicht die magnetischen Felder um die Atome bedingt.

Bei den variablen Leitern kann wieder der Einfluß der Elektronen-

zahl am besten hervortreten; da diese Zahl mit der Temperatur stark zunimmt, muß der absolute Wert der Thermokraft bei allen variablen Leitern mit der Temperatur abnehmen. Das trifft zu, wie die Beobachtungen von Gottstein, von Gehlhoff und Neumeier zeigen (vgl. S. 99). Daß das absolute Zeichen der Thomsonwärme für einige Substanzen nicht stimmt, hängt mit derselben Ursache, der Umkehr des Druckes, vielleicht durch die atomaren magnetischen Felder zusammen, wie das entsprechende Zeichen der Thermokraft dieser Substanzen gegen die Normalmetalle. Verschieden temperierte Teile einer Substanz verhalten sich gegeneinander wie verschiedene Substanzen. Das Zeichen der Thomsonwärme bei variablen Leitern muß einer Abnahme der Thermokraft mit der Temperatur entsprechen und dem Zeichen des Halleffekts stets entgegengesetzt sein und ist dies auch. Eine willkürliche, den Widerstandsmessungen widersprechende Annahme über die Änderung der Elektronenzahl ist also nicht nötig.

Material	Zeichen	
	Thomsonwärme	Halleffekt
Silizium	—	+
Graphit	+	—
Molybdänglanz .	+	—
$SbBi_6$	— (ber. aus $\frac{de}{dt}$)	+

Dagegen ist quantitativ die Zunahme der Thermokraft mit sinkender Temperatur nicht so groß, wie sie der Abnahme der Elektronenzahl entsprechen würde. Hiermit steht in Zusammenhang, daß die Thermokraft, wie Messungen von A. Weißenberger an Nernststift Auermasse, Quarz usw. klar zeigen, für eine bestimmte Substanz einen endlichen Maximalwert erreicht.

Im Anschluß an diese Ergebnisse ist die Frage naheliegend, ob für variable Leiter die Thermokraft den theoretischen Wert besitzt. Qualitativ ist dies, wenn man ein Metall als Vergleichssubstanz wählt, zutreffend; denn entsprechend der schlechten Leitfähigkeit und geringen Elektronenzahl sind die Thermokräfte der Halbleiter stets viel größer als bei Metallen, und die schlechtesten Leiter haben, wie auch aus den Messungen von W. Planck[1]) und von A. Weißenberger hervorgeht, die größten Thermokräfte.

1) W. Planck, Diss. Göttingen 1913.

Andererseits fallen aber auch mehrere Widersprüche sofort auf. Die Thermokraft geht, wie schon erwähnt, über einen gewissen maximalen Wert, der je nach der Substanz 500—2000 MV. beträgt nicht hinaus, wie sehr man auch die Elektronenzahl herabsetzen mag Ferner ist das Zeichen der Thermokraft der schlechtleitenden Halbleiter gegen Metalle nicht immer positiv (in der Bezeichnungsweise von K. Baedeker negativ), sondern auch negativ. Daß dieser Zeichenwechsel wohl eine sekundäre Ursache hat, zeigt das Beispiel von Silizium. A. W. Smith[1]) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß Silizium ein wechselndes Vorzeichen der Thermokraft besitzt, wobei dann auch der Halleffekt der Regel von Beattie entsprechend mit der Thermokraft sein Zeichen umkehrt. Fr. Fischer[2]), R. Lepsius und E. Baerwind sind zur Ansicht gelangt, daß die chemische Ursache dieses Verhaltens höchstwahrscheinlich ein Gehalt von Siliziumdioxyd bzw. eines Suboxyds ist. Inwieweit dieser direkt oder etwa durch Begünstigung einer bestimmten Modifikation des Siliziums (vgl. S. 126) wirkt, ist noch unentschieden. G. Gottstein und der Ref. konnten dank der Freundlichkeit der obenerwähnten Autoren die beiden Siliziumarten magnetisch untersuchen; sie sind beide sehr schwach diamagnetisch. Nach freundlichen Mitteilungen von E. Baerwind und Fr. Fischer hat ganz reines Silizium (99,2 Proz.) aus Aluminium kristallisiert, O frei, $e = -570$ MV; O haltig aus Zink $+ 300$ MV. F. Wick fand $+ 400$ MV. (Dem Ref. scheint es möglich, daß zwei Modifikationen vorliegen, etwa analog rechts- und linksdrehenden Substanzen, nur daß hier wahre Rotationen der Atome oder Elektronen in Frage kämen.) Es muß bemerkt werden, daß ein solcher Zeichenwechsel sonst nicht vorkommt. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Übereinstimmung im Zeichen von Thermokraft und Halleffekt der variablen Leiter, wobei sinngemäß die Regel von Beattie dahin erweitert wird, daß die Differenz des Halleffekts gegen das Metall genommen wird, auf welches die Thermokraft bezogen ist, und zwar wird hierfür ein sich magnetisch normal verhaltendes Edelmetall, Gold, gewählt.

Die Erklärung der Regel von Beattie auf Grund der klassischen Elektronentheorie ist nicht ohne weiteres möglich. Das Verhalten des Siliziums, das (wie oben erwähnt) unter Umständen entgegengesetzte, aber stets große Thermokräfte hat, würde darauf hinweisen, daß für

---

1) A. W. Smith, Phys. Rev. **30**, 12, 1910.

2) Fr. Fischer, R. Lepsius, E. Baerwind, Phys. Zeitschr. **14**, 439, 1913.

Substanz	$R - R_{Au}$	Zeichen von e
Molybdänglanz ⊥ c	—	+
Silizium regulär SiO_2 frei	+	—
SiO_2 enthaltend	—	+
Graphit ⊥ c	—	+
$SbBi_8$	—	+
$SbCd$	+	—

die Thermokraft die Elektronenzahl pro Atom maßgebend ist. Die Beobachtungen von Baedeker (S. 17) würden, wie erwähnt, damit nicht im Widerspruch stehen. Dem nach der Elektronentheorie normalen Zeichen des Halleffekts entspricht nach der Regel von Beattie auch das normale Zeichen der Thermokraft.

Bei ganz tiefen Temperaturen bedarf auch die Annahme der Equipartition der Energie einer Ergänzung. Die Messungen des Halleffekts bis zu 14,05 K von H. Kamerlingh Onnes[1]) und B. Beckmann weisen auf nahezu konstante Elektronenzahl. Die Thermokräfte der Metalle müßten also von der Temperatur unabhängig sein. Die Beobachtungen von Kamerlingh Onnes und Holst[2]) zeigen aber, daß bei den tiefsten Heliumtemperaturen die Thermokraft der Metalle gegeneinander stark abnimmt. W. Nernst hat aus seinem Wärmetheorem eine Abnahme der Thermokraft bis auf Null mit sinkenden Temperaturen gefolgert. W. H. Keesom[2]) gelangt auf theoretischem Weg zu einer Formel für e_{12} bei tiefen Temperaturen [e_{12} in Volt] $= 2{,}52 \cdot 10^{-22} T^3 (V_2{}^2 - V_1{}^2)$. V ist das Volumen von einem Mol des Elektronengases in dem betr. Metall unter den gegebenen Bedingungen. Keesom ging hierbei von der zuerst vom Ref.[3]) gemachten, dann von K. Herzfeld[4]) eingehender studierten Annahme aus, daß die kinetische Energie der Elektronen durch die Quantentheorie bestimmt ist; unbekannt ist aber, ob die charakteristische Konstante Θ_0 für die Elektronen in allen Metallen die gleiche und wie groß sie ist. Keesom nimmt an, daß die freien Elektronen sich wie das einatomige Heliumgas verhalten und kann so die Konstante bestimmen. Ist diese Annahme richtig, so käme für die bisher vorliegenden Messungen auch an variablen Leitern die Abweichung von der

1) H. Kamerlingh Onnes u. B. Beckmann, Comm. Leiden Lab. Nr. 129a, 1912.

2) Bei W. H. Keesom. Phys. Zeitschr. 14, 670, 1913.

3) J. Koenigsberger. Verh. d. Dt. phys. Ges. 14, 275, 1912.

4) K. Herzfeld, Ann. d. Phys. 41, 27, 1913.

Equipartition kaum in Betracht. Andrerseits würde eine Nullpunktsenergie der Elektronen vorhanden sein, und hiergegen sprechen die Messungen von Kamerlingh Onnes an Quecksilber und Blei bei den tiefsten Temperaturen. Man könnte jedoch nach dem Vorgang des Ref. und von K. Herzfeld annehmen, daß die kinetische Energie der immer nur kurze Zeit freien Elektronen durch die der Atome bestimmt ist und demnach mit der Eigenfrequenz der Atomwärme oder derjenigen der Dissoziationswärme[1]) der Elektronen in variablen Leitern in Zusammenhang steht; dann würde sich das bei variablen Leitern stärker geltend machen, da z. B. die Eigenfrequenz des Siliziums sowohl der Atomwärme wie Dissoziationswärme erheblich kleiner als die von Metallen ist. Wir wollen das vorläufig unentschieden lassen.

Die Formel $e = \frac{R}{F}(\lg N_a - \lg N_b)$ trifft im allgemeinen zwar qualitativ zu, wie die Temperaturabhängigkeit von e und die folgende Tabelle zeigt. Doch beweist schon die Tatsache, daß die Thermokraft der Nernst- und Auermasse bei niedrigen Temperaturen und spez. Widerständen von der Größenordnung 10^5 den Wert 500 bzw. 1000 MV. nicht übersteigt, daß die Formel nicht allgemein quantitativ richtig sein kann. In der folgenden Tabelle ist die Elektronenzahl in Gold $= 1$ gesetzt und erstens aus Thermokraft, zweitens aus Halleffekt bzw. Leitfähigkeit berechnet.

Substanz	N Thermokr.	N Leitf.
Schwefelkupfer (Cu_2S) . .	0,92	0,02
Graphit	0,9	0,02
Schwefeleisen	0,8	0,005
Silizium (mit Fe)	0,004	0,0005
Eisenoxyd (Hämatit) . . .	0,003	0,0003
Kupferoxydul (Cu_2O) . . .	0,003	0,0000005
Molybdänglanz	0,001	0,000003

Man sieht die qualitative Übereinstimmung im Gang und die Ungültigkeit der quantitativen Beziehung. In der Ableitung der Formel ist ein wichtiger Einfluß noch nicht berücksichtigt; denn eine Thermo-

1) M. Planck (Berl. Akad. 18, 350, 1913) leitet für die Elektronen in Metallen eine Formel ab, die eine Dissoziation der Elektronen von den Atomen darstellt und in der die Dissoziationswärme durch $\frac{h\nu}{k}$ ausgedrückt ist. Die Voraussetzungen von M. Planck führen zu einer Equipartition der Energie (vgl. S. 108).

kette Metall-Isolator mit wenig Elektronen (z. B. Luft oder Argon) würde danach äußerst hohe Thermokräfte ergeben. Die Aufstellung einer neuen besseren Formel, die wohl die optisch ermittelten Dielektrizitätskonstanten einbeziehen muß, bietet keine Schwierigkeiten, wenn man die allgemeinere von F. Krüger[1]) entwickelte Theorie der Thermoelektrizität heranzieht; doch fehlen experimentell noch zwei Anhaltspunkte, erstens ob und wann bei Kupferjodür, das K. Baedeker untersuchte (vgl. S. 97), die Gültigkeit der Formel aufhört und bei welchen spez. Widerständen dies geschieht und zweitens wie groß für irgendeine Thermokraft der spez. Widerstand des Kupferjodür und somit die Elektronenzahl auf Gold bezogen ist.

3. Widerstand.

Wir wollen zunächst erörtern, wie nach den neuesten Untersuchungen der Widerstand der variablen Leiter auszudrücken ist. Die Widerstandsformel der variablen Leiter besteht, wie früher[2]) gezeigt, aus zwei Teilen, einem durch die Dissoziation der Elektronen von den Atomen bedingten Teil $e^{\frac{Q}{RT}}$ und einem der Widerstandsänderung der Metalle entsprechenden empirischen Teil. Für letzteren wurde die Formel $1 + \alpha t + \beta t^2$ angenommen, so wie sie nach den damaligen Untersuchungen für allgemein gültig erachtet wurde. Nach den neueren Versuchen von Kamerlingh Onnes und Clay wird man statt dessen eine andere Formel zu setzen haben, welche die Messung an Metallen bei niederen Temperaturen innerhalb gewisser Grenzen wiedergeben. Solche Formeln haben H. Kamerlingh Onnes[3]), F. A. Lindemann[4]), W. Wien[5]), E. Grüneisen[6]) aufgestellt. Die empirische Formel von E. Grüneisen, $w = c_v \cdot T \cdot A$, worin c_v spez. Wärme bei der betr. Temperatur, A eine Konstante ist, stellt am einfachsten die Messungen dar und genügt für unseren Zweck.

Kombinieren wir diese Formel für den Temperaturkoeffizienten der Metalle mit der Dissoziationsformel, so erhalten wir $w = c_v \cdot T \cdot A \cdot e^{\frac{Q}{RT}}$. Für Temperaturen über 0° C genügt meist die frühere Formel, die wir für die Vergleichung mit der Erfahrung im folgenden zugrunde legen. Um ein Bild von dem Gang des Widerstandes nach der vollständigen

1) F. Krüger, Phys. Zeitschr. **12**, 360, 1911.
2) Vgl. Bericht dies. Jahrb. **4**, 158, 1907.
3) H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Leiden **119**, 23, 1911.
4) F. A. Lindemann, Sitzber. d. Berl. Akad. **13**, 316, 1911.
5) W. Wien, Sitzber. Akad. Berlin **7**, 184, 1913.
6) E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 186, 1913.

Formel zu erhalten, nimmt man für c_v den ursprünglich von Einstein gegebenen Wert. Hätte Q für Elektronen den gleichen Wert wie $\beta\nu$ für Atome im Ausdruck der spezifischen Wärme, so wäre für große $\frac{\beta\nu}{T}$, also z. B. kleine Werte von T, wie man leicht ableiten kann, $w = \frac{(\beta\nu)^2}{T} \cdot c$. Dies trifft aber, wie die Versuche zeigen, nicht zu; Q ist meist erheblich größer, als dieser Annahme entspricht. Die Dissoziationsformel hat P. Debye[1]) eingehend elektronentheoretisch begründet. Er kommt dabei zu einer Formel, die in erster Näherung obiger Dissoziationsformel entspricht, die aber bei niedrigen Temperaturen eine andere Art des Anstieges aufweist. Die von M. Planck[2]) neuerdings entwickelte Theorie ergibt auch nicht die nach den Experimenten für variable Leiter wahrscheinliche einfachste Dissoziationsformel, aber eine ähnliche. Die Theorie von Planck begründet, daß $Q = \frac{\beta\nu}{T}$ ist und läßt die Wahl für ν offen; ein Zusammenhang mit den Atomschwingungen ν' ist nicht notwendig. In Metallen ist nach Ansicht des Ref. Q jedenfalls null. Die Schwierigkeiten, die durch die kinetische Energie der Elektronen in der Theorie der spezifischen Wärme der variablen Leiter und Metalle entstehen können, fallen in der Theorie von Planck fort. Diesen letzteren Vorzug hätte auch eine Kombination der Theorie von W. Wien[3]) mit der zuerst von J. Stark[4]) gemachten Annahme, der die Größe Q als Hubarbeit auf Schubflächen in den Kristallen deutet. Längs der Schubflächen würden dann die von W. Wien mathematisch präzisierten Bedingungen für Metalle gelten. Wie sich in diesem Fall das Gesetz von Wiedemann und Franz, die Thermokräfte, der mit den festen Substanzen praktisch identische Widerstand flüssiger Metalle erklären soll, läßt sich aber noch nicht angeben.

Die Theorie von Planck fordert eine der Gleichverteilung gemäße kinetische Energie der Elektronen wie die früheren Theorien. Diese entspricht dem Gesetz von Wiedemann und Franz und der Thermokraftmessung (vgl. S. 97) von Baedeker. Bei niedrigeren Temperaturen wäre allerdings mit Rücksicht auf die Änderung der Konstante des Gesetzes von Wiedemann und Franz, der Widerstände und der Thermokräfte von Metallen eine Abweichung von der Äquipartition erforderlich, wie das der Ref. und K. Herzfeld darlegten.

---

1) P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 441, 1910.
2) M. Planck, Sitzber. K. Ak. Wiss. Berlin **18**, 350, 1913.
3) W. Wien, Sitzber. Berlin. Akad. **7**, 184, 1913.
4) J. Stark, dies. Jahrb. **9**, 188, 1912.

Legen wir unsere oben erwähnte Formel für variable Leiter zugrunde, so wäre eine mögliche theoretische Deutung folgende: die kinetische Energie der Elektronen entspricht der Quantentheorie, und die charakteristische Größe $\beta\nu$ wäre ungefähr durch die Eigenfrequenz der Atome gegeben, wie der Ref. zeigte[1]), während die Größe Q mit letzterer nichts zu tun hat. Die Elektronenzahl muß in Metallen dem Halleffekt entsprechend etwa $^1/_3$ der Atomzahl sein[2]). Ob die Elektronen einen Beitrag zur spezifischen Wärme liefern oder nicht, bleibt noch unentschieden (vgl. S. 140). Entnehmen die „freien" Elektronen ihre Energie den Atomen, so würde die Theorie von Planck die Beobachtungen erklären können, andernfalls würden die früheren Theorien gelten; beide wären durch die Quantenverteilung der Elektronenenergie zu ergänzen. Die Weglänge würde sich ändern:

$$l = \frac{l_0 \sqrt{f(T)} \cdot A}{c_v \cdot T},$$

für hohe Temperaturen:

$$l = \frac{l_0}{\sqrt{T}}.$$

Die starke Vergrößerung der Weglänge bei niederen Temperaturen läßt sich dann auf dem von J. Stark und von W. Wien eingeschlagenen Weg erklären.

Von den Elementen, die zu der Klasse der variablen Leiter gehören, also bei metallischer Leitfähigkeit einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzen, war bis vor wenigen Jahren nur Graphit und Kohle bekannt. Seitdem wurden durch die Untersuchungen von F. G. Wick[3]), K. Schilling[4]) und dem Ref. auch noch Silizium, Titan, Zirkon aufgefunden, die ebenfalls über ein größeres Temperaturbereich einen negativen Koeffizienten und von einer bestimmten Temperatur an aufwärts eine Widerstandszunahme ähnlich wie die Metalle zeigen. Dies Verhalten bedingt bei den drei Elementen ein Minimum des Widerstandes bei einer bestimmten Temperatur, deren Höhe von der Reinheit des Elementes abhängt. Das Silizium der Firma de Haen in Seelze ent-

1) Die nicht vollkommene Übereinstimmung im Temperaturgang der Konstanten von Wiedemann und Franz kann wohl, wie von mir (S. 105, Anm. 3) berechnet, auf die Isolatorwärmeleitfähigkeit zurückgeführt werden. W. Wien hat dann ähnliche Rechnungen durchgeführt (Vorles. Columbia Univ. 1913, S. 46 ff.).

2) Vgl. Ann. d. Phys. **38**, 40, 1912.

3) F. G. Wick, Phys. Rev. **27**, 11, 1908.

4) J. Koenigsberger u. K. Schilling, Ann. d. Phys. **32**, 179, 1910.

hält wechselnde Mengen bis zu 5 Proz. Eisen, dagegen nur wenig Oxyd; Titan und Zirkon haben neben Eisen noch Kohle und Silizium beigemengt. Es wäre wünschenswert, einmal die ganz reinen Elemente ebenfalls in kompakten Stücken zu untersuchen. Doch haben wir diese bis jetzt nicht erhalten können. Vermutlich hat das ganz reine Silizium einen höheren Widerstand und ein bei höheren Temperaturen gelegenes Minimum des Widerstandes als das von uns untersuchte. Für die elektronentheoretischen Beziehungen sind diese chemischen Fragen nebensächlich, man muß nur alle Größen und Effekte an derselben Substanz messen.

Wir geben hier einige Zahlen nach den Messungen von K. Schilling an einem Silizium, das 3,3 Proz. Beimengungen, überwiegend Eisen, enthielt. Dies Silizium zeigte drei Umwandlungen, durch erhebliche Änderungen in der Widerstandskurve gekennzeichnet.

Silizium α.

$q = 800$ $\alpha = 0{,}003682$ $\beta = -0{,}00000084$

t	beob.	ber.
−189	0,290	0,294
−116	0,185	0,190
−30	0,113	0,114
+15	0,090	0,090
+73	0,0660	0,0660
+97	0,0595	0,0585
+129	0,0500	0,0510
+178	0,0415	0,0420
+210	0,0390	0,0390

Silizium β.

210°	0,162
242	0,156
327	0,110
355	0,102
415	0,087
435	0,085

Silizium γ. $q = 3000$, $\alpha = 0{,}00504$, $\beta = 0{,}0000031$.

440	0,100	0,100
503	0,083	0,080
545	0,068	0,064
695	0,039	0,038
835	0,022	0,024

W. Eyth hat auf Veranlassung des Ref. nach der Methode der Kompensation von Potentialdifferenzen, wobei die Übergangswiderstände herausfallen, den spezifischen Widerstand eines Siliziummaterials, dessen Halleffekt (S. 89), Thermokraft (S. 100, Stab 2), Peltierwärme (S. 100) bestimmt waren, gemessen. Es seien hier nur einige Werte angeführt.

Silizium mit 5,2 Proz. Eisen.

$q = 670$ $\alpha = 0{,}00521$ $\beta = +0{,}00000391$

t	beob.	ber.
—78	0,089	0,089
0	0,056	0,056
22	0,052	0,052
49	0,049	0,049
100	0,045	0,045
154	0,044	0,044
179	0,044	0,044
230	0,045	0,045
328	0,048	0,046

Bezüglich der Messungen an Titan [1]) und an Zirkon sei auf die früher zitierte Arbeit verwiesen.

Aus dem Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der elektrochemischen Affinität der Elektronen [2]) konnte der Ref. folgern, daß in einer Vertikalreihe des periodischen Systems der metallische Charakter mit dem Atomgewicht zunimmt, mit sinkendem Atomgewicht abnimmt. Hieraus konnte abgeleitet werden, daß auch Bor, Tellur usw. zu den variablen Leitern gehören müssen.

Diese Voraussage hat sich seitdem bestätigt. E. Weintraub [3]) hat in der General Electric Company, Lynn, Mass. für technische Zwecke ganz reines sog. metallisches Bor hergestellt. Es ist ein metallischer Leiter von hohem Widerstand, der von Zimmertemperatur bis auf Rotglut auf 1 : 10000000 fällt.

H. Kamerlingh Onnes und B. Beckmann [4]) haben ganz reines Tellur in dem Kryogenetischen Laboratorium in Leiden bis zu tiefen Temperaturen untersucht. Bekanntlich gibt es mehrere Tellurmodifikationen, Beckmann fand, daß eine Tellurart (spez. Widerstand $= 0{,}19\ \Omega$ p. ccm) über das ganze Temperaturintervall Abnahme des Widerstands mit steigender Temperatur abwärts besitzt. Das Widerstands-

1) Es sei noch bemerkt, daß Q ebenso wie bei der chemischen Dissoziation eine $f(t)$ sein kann; das zeigt Titan (loc. cit. S. 219 u. 226).

2) Phys. Zeitschr. 8, 834, 1907.

3) Vgl. R. J. Meyer, Naturwissenschaften 1, 325, 1913.

4) H. Kamerlingh Onnes u. B. Beckmann, Comm. Phys. Lab. Leiden. Nr. 132, 1912.

minimum muß, wenn vorhanden, und falls es nicht oberhalb des Schmelzpunkts liegt, höher als 40 ° C liegen. Die andere Tellurplatte von spez. Widerstand = 0,10 Ω zeigte das Widerstandsminimum bei — 225 ° C.

Tellur.

T	W
289 ° K.	0,212
170,8	0,146
162,3	0,144
153,1	0,141
141,8	0,136
90	0,119
80	0,117
69,5	0,113
20,3	0,122
17,7	0,124
14,5	0,126.

Noch nicht bestätigt sind die Voraussagen des Ref. hinsichtlich Arsen und Phosphor. Arsen dürfte ein ziemlich guter metallischer Leiter mit einem vielleicht bei recht tiefer Temperatur gelegenen Widerstandsminimum sein, die metallische Modifikation von Phosphor hat vermutlich einen hohen Widerstand mit sehr großem negativen Widerstandskoeffizienten.

Von allen anderen Metallen können, wie am andern Ort erwähnt, nur Eisen und Beryll bei ganz tiefen Temperaturen, das Verhalten der variablen Leiter zeigen.

Die verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs müssen wegen der großen Verschiedenheiten, die sie zeigen und die nicht in den Meßmethoden, sondern nur im Material begründet sind, etwas eingehender behandelt werden.

Zahlreiche Untersuchungen bringen jetzt Licht in dieses schwierige Gebiet, dessen Studium z. T. eine physikalisch-chemische Aufgabe ist.

Für den spezifischen Widerstand des Graphits werden folgende Werte angegeben[1]):

		Ω p. ccm	α bei 0°
Reichenheim .	Ceylon Graphit $\perp c$ bei 16°	$29 \cdot 10^{-4}$	— 0,00128
Muraoka . . .	Ceylon Graphit bei 0° .	$12 \cdot 10^{-4}$	— 0,00074
Artom.	Sibirischer Graphit bei 0°	$11 \cdot 10^{-4}$	
Piesch	Grönländischer Graphit bei 15°	$4 \cdot 10^{-4}$	
Eyth	Ceylon Graphit. . . .	$4{,}7 \cdot 10^{-4}$	ca. — 0,0007
D. E. Roberts .	Ceylon Graphit $\perp c$ . .	$5 \cdot 10^{-5}$	+ 0,01 bis + 0,025

1) Vgl. D. E. Roberts, Ann. d. Phys. **40**, 453, 1913.

Je höher der Widerstand, um so stärker die Temperaturabnahme. Die Dichte erweist sich sehr verschieden. Le Chatelier und S. Wologdin[1]) haben künstliche Graphite nach Acheson, sowie solche aus Gußeisen, und auch natürliche von Böhmen, Sibirien, Ceylon und Australien systematisch untersucht. Ihre Dichten schwankten zwischen 1,6 und 2,2; nach völliger Reinigung mittels Kalilauge, Glühen, Kompression hatten alle Proben bei 15° die gleiche Dichte 2,255. Als Verunreinigungen kommen Kalk, Kieselsäure, Eisen und Kohlenwasserstoffe in sehr schwankender Menge in Betracht; manche Graphite enthalten über 99 Proz. reinen Kohlenstoff.

Den Ausdehnungskoeffizienten haben neuerdings A. L. Day und R. Sosman gemessen und aus Beobachtungen zusammengestellt. Sie kommen (vgl. unten) für Graphit zu der Anschauung von Berthelot.

Über Kohle liegen viele frühere Messungen vor, die aber nicht gut vergleichbar sind, da das Material nicht immer genügend definiert war; denn

Nach M. v. Pirani[2]) (vgl. folgende Seite)	Widerstand p. mm² u. m.	α
Kohle von Gebrüder Siemens, Lichtenberg, für Rohre	95	zwischen 20—1000°: $-4\cdot10^{-4}$; 20—1500°: $-3{,}1\cdot10^{-4}$
Kohlenfaden ohne Präparatur aus Teer und Ruß, ziemlich porös	35	zwischen 20° und 2000° $-2{,}2\cdot10^{-4}$
Kohlenfaden aus Eisessigkollodium mit Niederschlagsschicht aus Ligroindampf präpariert. Vor dem Präparieren bei 1000° karbonisiert	25	$-2{,}6\cdot10^{-4}$
Stab aus graphitiertem Material auf 3000—4000° erhitzt, Petroleumkoks und Teer	22	zwischen 20—1000° $-2{,}5\cdot10^{-4}$
Präparatur eines Kohlenfadens, äußere sog. metallisierte Schicht ohne Seele aus Leuchtgas bei ca. 2000° hergestellt	4,0	Widerstandsminimum etwa bei 1000°
Kohlenfaden aus Eisessigkollodium über 2500° karbonisiert, sehr stark präpariert, nochmals karbonisiert, sog. metallisierter Faden, aschefrei, sehr dicht	3	$+7\cdot10^{-5}$

1) H. le Chatelier u. S. Wologdin, Compt. rend. 146, 49, 1908.

2) Die folgende Mitteilung verdankt der Ref. Herrn Dr. M. v. Pirani.

die Kohle besteht zu einem mehr oder minder großen Teil aus Kohlenwasserstoffen und Benzolderivaten, die nur teilweise zersetzt sind; das Kohlenstoffatom ist darin verschieden gelagert. Berthelot war mit Recht der Meinung, daß die Kohlenatome in der Kohle noch in ganz verschiedener Weise zusammenhängen, und daß nur ein teilweiser Abbau der Kohlenwasserstoffe u. a. Moleküle vor sich gegangen ist. Man wird hier an den von Rinne, Friedel und Lemberg studierten Abbau der Zeolithe und an die von Rinne untersuchte Baueritisierung des Biotits und verwandte Erscheinungen denken. Beobachtungen von M. v. Pirani an Kohlenfäden in Glühlampen zeigen deutlich, wie allmählich durch stärkstes Glühen die Kohle die Eigenschaften des metallischen Graphits (Sorte I von D. E. Roberts) erhält (vgl. Tabelle vorige Seite).

Auch magnetisch ist ein Unterschied da. Graphit von kleinstem Widerstand ist stark diamagnetisch, die reine eisenfreie Kohle nur ganz schwach diamagnetisch, manchmal aber ebenso wie Graphit von hohem Widerstand schwach paramagnetisch. Bez. Diamant vgl. S. 120.

Die elektronegativen Elemente scheinen nur durch Beimengungen zu leiten, wie das für Schwefel A. Wigand[1]) nachwies. Die Legierungen zeigen verschiedene Arten der Temperaturabhängigkeit; man vergleiche die Untersuchungen von Le Chatelier, Matthiesen und die neueren, die in dem Berichte von W. Guertler[2]) in diesem Jahrbuch diskutiert sind. Wie dort von W. Guertler erwähnt, sind variable Leiter die Legierungen von solchen Metallen, deren eines chemisch den Metalloiden näher steht als das andere, und die in einem einer Verbindung entsprechenden Verhältnis gemengt wurden[3]). Neuerdings sind einige bis zu tiefen Temperaturen von G. Gehlhoff und F. Neumeier[4]), A. Eucken und G. Gehlhoff[5]) untersucht worden.

$89\,Bi - 11\,Sb = Bi_6Sb$		K Leitvermögen (Ω^{-1})		
t in °C	K		$CdSb$	$CdSb_2$
— 190°	$54{,}0 \cdot 10^2$	0°	$1{,}99 \cdot 10^1$	$2{,}47 \cdot 10^2$
— 77°	60,1	— 79°	$3{,}145 \cdot 10^1$	$2{,}72 \cdot 10^2$
0°	54,1	— 190°	$6{,}26 \cdot 10^1$	$2{,}02 \cdot 10^2$
+ 100°	42,2			

Sowohl Bi_6Sb wie $CdSb_2$ zeigen das für variable Leiter charakteristische Widerstandsminimum bzw. Leitfähigkeitsmaximum; die

1) A. Wigand, Ann. d. Phys. **29**, 53, 1909.

2) W. Guertler, Dieses Jahrb. **5**, 17, 1908.

3) Man vgl. auch die Untersuchungen von W. Broniewski (C. R. **150**, 1754, 1910) an den Legierungen von *Al—Ag*, *Al—Cu*, *Mg—Al*.

4) G. Gehlhoff und F. Neumeier, Verh. d. Dt. phys. Ges. **15**, 876, 1913.

5) A. Eucken und G. Gehlhoff, Verh. d. Dt. phys. Ges. **14**, 169, 1912.

seinerzeit von Guertler ausgesprochene Ansicht hat sich also bestätigt. Daß auch die andern Eigenschaften denen von variablen Leitern entsprechen, ist S. 99 angegeben.

Den Widerstand von variablen Leitern, die Verbindungen der Schwermetalle mit O und S sind und schon bei gewöhnlicher Temperatur gut leiten, habe ich in dem früheren Bericht besprochen. Hier werden nur die neuen Messungen angeführt. Man findet in der zitierten Abhandlung von K. Schilling die Widerstandskurven für sehr reines α-Eisensulfid $\parallel c$ und $\perp c$, für α-Eisentitanoxyd $\parallel c$ und $\perp c$, ferner für Eisenoxyduloxyd, also α-Magnetit, der sich von dem sehr viel besser leitenden aus Schmelzguß entstandenen γ-Magnetit der Werke Griesheim-Elektron mit positiven Temperaturkoeffizienten erheblich unterscheidet. Q hängt von der Richtung im Kristall ab.

Hier folgen nach W. Eyth, durch Kompensation der Potentialdifferenz gemessen, die Widerstandswerte von Molybdänglanz, dessen Halleffekt auch (S. 89) bestimmt wurde.

$q = 1020$, $\alpha = 0,00361$, $\beta = +0,0000102$		
	beob.	ber.
−78	6,38	6,41
0	1,85	1,85
97	1,03	0,99
183	0,80	0,83
263	0,75	0,79
330	0,77	0,80
410	0,84	0,83
468	0,91	0,88

Als Halbleiter von besonders hohem Widerstand interessiert der von W. Planck[1]) untersuchte Antimonglanz (Sb_2S_3).

Stab $\parallel a$ Achse, $\sigma_0 = 0,119 \cdot 10^{-8}$ Ohm^{-1}, $\alpha = 0,0068$, $\beta = -0,000056$, $q = 7300$		
t	$\sigma_{beob.} \cdot 10^8$	$\sigma_{ber.} \cdot 10^8$
20	0,88	0,84
30	2,2	2,0
40	4,6	4,4
50	9,4	9,2
60	18,3	18,1
70	34,2	34,3
80	62	62
90	105	107
100	176	176

1) Vgl. S. 103, Anm. 1.

Stab ‖ b, $q = 7900$, $\alpha = -0{,}016$, $\beta = 0{,}000131$		
t	$\sigma_{beob.} \cdot 10^8$	$\sigma_{ber.} \cdot 10^8$
20	0,026	0,029
30	0,049	0,061
40	0,109	0,124
50	0,21	0,26
60	0,50	0,51
70	1,05	0,94
80	2,1	2,2
90	3,9	4,5
100	8,3	9,1

B. Beckmann[1]) hat an Eisendisulfid (Pyrit) Messungen bis zu ganz tiefen Temperaturen vorgenommen. Dieser Kristall, dessen spez. Widerstand bei $0^0 = 2{,}94 \cdot 10^{-3}\ \Omega$ ist, nähert sich dem Verhalten der Metalle[2]); der Widerstand wächst stets mit der Temperatur, wie aus folgender Tabelle hervorgeht. Doch erfolgt dieser Zuwachs in ganz anderer Weise; es ist, wie Beckmann zeigte, $\frac{1}{w}\frac{dw}{dt} = \text{const}$, oder $w = w_0 e^{at}$, worin $a = 3{,}53 \cdot 10^{-3}$.

Pyrit von Gellivara (Schweden).

Temperatur	Widerstand
+ 100,9° C	1,422
+ 54,2°	1,223
+ 44,5°	1,180
0°	1
— 78,6°	0,726
— 183°	0,519
— 252,8°	0,405
— 258°	0,390

A. Wesely[3]) untersuchte Material derselben Herkunft wie B. Beckmann und fand ein Stück mit noch etwas geringerem spez. Widerstand ($2{,}47 \cdot 10^{-3}\ \Omega$), das aber bei Zimmertemperatur einen

1) B. Beckmann, Comm. Phys. Lab. Leiden. 1912, N. 162, S. 63 u. Uppsala, Univ. Arsskrift **1**, 28, 1911.

2) Den reinen Metallen noch näher steht Bleiglanz, der von J. Guinchant und von O. Reichenheim untersucht wurde (vgl. den Bericht in diesem Jahrb. **4**, 158, 1907).

3) A. Wesely, Phys. Zeitschr. **14**, 78, 1913.

kleineren Temperaturkoeffizienten 0,00247 besaß, also weniger metallisch war (Beckmann fand etwa 0,004). O. Reichenheim[1]) hatte früher dieselbe Substanz, aber von einem andern Ort (Sedrun) und bei tieferer Temperatur auskristallisiert, untersucht und eine andere Widerstandskurve mit einem Minimum bei -10^0 C gefunden. Der Ref.[2]) hat wahrscheinlich gemacht, daß wie bei vielen andern Substanzen im festen Zustand auch verschiedene Modifikationen des Eisendisulfids mit fast gleichem spez. Gewicht, aber mit besonderem elektrischen Verhalten vorhanden sind, die bei niederen Temperaturen bisweilen gleichzeitig und miteinander (wenn auch nicht absolut stabil) bestehen können.

Über die Elektrizitätsleitung bei hohen Temperaturen in Kristallen, die bei tiefer Temperatur isolieren, geben hauptsächlich die Untersuchungen von C. Doelter[3]) Auskunft. Doelter hatte ursprünglich beabsichtigt, durch diese Untersuchungen die elektrolytische Dissoziation in Silikatschmelzen zu ermitteln. Im Verlauf der Untersuchungen zeigte es sich aber, daß die Elektrizitätsleitung in vielen dieser Substanzen metallischer Natur ist. Doelter unterscheidet drei Kategorien:

1. Kristalle, die keine Polarisation zeigen, zu diesen gehören Rutil (TiO_2), Zinnstein (SnO_2), Chrysoberyll, Wolframit.

2. Solche, die erst bei hoher Temperatur (über 1000^0) geringe Polarisation zeigen, wie Adular, Albit. Bei diesen Substanzen könnte aber auch ein kombinierter Peltier-Thermoeffekt eine scheinbare Polarisation hervorrufen oder gemischte Leitung auftreten.

3. Kristalle, die bei höherer Temperatur (über 500^0) eine sicher meßbare, konstante, von der Stromstärke unabhängige Polarisationsspannung besitzen, wie Baryt ($BaSO_4$), Saphir (Al_2O_3), Topas. Bei diesen letzteren Substanzen läßt sich direkt elektrolytische Zersetzung und Abscheidung der vom Strom transportierten Ionen an den Elektroden nachweisen.

Für das hier behandelte Thema interessieren hauptsächlich die Substanzen der Kategorie I. Die Messungen sind wegen der Veränderungen, die viele Substanzen bei den hohen Temperaturen erleiden, zum Teil mehr qualitativ.

---

1) O. Reichenheim, In.-Diss., Freiburg i. B. 1906.

2) J. Koenigsberger, Phys. Zeitschr. **13**, 281, 1912; vgl. dort auch die chemischen Analysen.

3) Doelter, Sitzber. d. k. k. Akad. Wien **116**, 1243, 1907; **117**, 845, 1908; **119**, 49, 1910.

Chrysoberyll.

Temperatur in ^{0} C	Widerstand in Ohm	Temperatur in ^{0} C	Widerstand in Ohm
800	41,000	1200	16,450
900	37,600	1250	13,420
1000	33,290	1310	9,600
1100	20,860	1370	8,520

Wolframit α. $q = 4300$, $\alpha = 0{,}0055$, $\beta = -0.000018$.

Temperatur in ^{0} C	Widerstand in Ohm beob.	Widerstand in Ohm ber.	Temperatur in ^{0} C beob.	Widerstand in Ohm beob.	Widerstand in Ohm ber.
56	11,000	10,300	700	6,8	
150	690	690	780	4,9	3,8
300	110	101	900	2,4	
400	43,8	26	1000	2,19	2,14
500	20,7				
600	11,7	7,2			

Zinnstein.

Temperatur	Widerstand	Temperatur	Widerstand
360°	3550	1060°	5,0
450	1080	1150	1,7
550	3270	1250	1,06
650	1890	1360	0,88
750	150	1410	0,85
900	29	1430	0,85
1000	9,8		

Die von Doelter am Zinnstein gemessenen Werte sind nur für den speziellen Kristall gültig. O. Reichenheim[1]) hatte schon festgestellt, daß das Eigenleitvermögen des Zinnsteins jedenfalls recht gering ist und daß eine optisch leicht bemerkbare, aber chemisch noch nicht bekannte Beimengung mit metallischer Leitfähigkeit den Widerstand herabsetzt. Die Beimengung bedingt ferner, wie Th. Liebisch[2]) zeigte, eine gut meßbare Thermokraft und eine Einwirkung auf elektrische Wellen.

1) O. Reichenheim, Diss., Freiburg i. B., 1906.
2) Th. Liebisch, Sitzber. Berl. Akad. **18**, 414, 1911.

Granat (Almandin) zeigt bei der Erhitzung über 850° chemische Veränderung.

Temperatur	Widerstand in Ohm	Temperatur	Widerstand in Ohm
610°	9.230	850°	790
640	4,590	900	970
700	2,920	950	900
750	2,070	1000	500
800	820		

Die Masse des Auerbrenners, Thor- und Ceroxyd, besitzt ebenfalls eine geringe kontinuierliche Absorption wie aus den optischen Beobachtungen von H. Rubens folgt[1]) und somit etwas metallische Leitfähigkeit. Diese ist direkt von A. Weißenberger durch Widerstandsbestimmung festgestellt. Messungen mit einem rasch funktionierenden Umschalter zeigten, daß Polarisation und somit elektrolytische Leitung nicht nachweisbar ist und praktisch jedenfalls nicht in Betracht kommt. Es war nur eine der angelegten Spannung proportionale, sehr geringe Rückstandsladung aber keine von der Spannung unabhängige Polarisation, die länger als $^1/_5$ Sekunde anhielt, zu bemerken, selbst wenn der Strom vorher mehrere Minuten geschlossen worden war. Die Auermasse war von der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft, Abteilung für Nernstlampen, in Stiftform wie die Nernststifte gepreßt worden. Von dem Widerstandswerte seien hier einige angegeben.

$q = 11600,\ \alpha = \frac{1}{273},\ \beta = 0$				
Auerstift			Nernstbrenner	
Mittlere Temperatur	Spez. Widerstand in Ohm beob.	Spez. Widerstand in Ohm ber.	Mittlere Temperatur	Spez. Widerstand in Ohm
727°	21900	21 900	493°	42
817	10900	9 700	540	37
922	4600	4 650	672	26
980	2200	2 200	775	24
1018	1 200	1 210	850	20
1110	700	710	1100	5,6
1170	640	640	1150	4,6
1200			ca. 2200	0,6

1) H. Rubens, Ann. d. Phys. **18**, 733, 1905; vgl. auch Phys. Zeitschr. **14**, 643, 1913.

Die Widerstandskurve der Auermasse folgt unserer Formel. Dagegen ist es unmöglich, Konstanten zu finden, die das Verhalten der Nernstmasse darstellen, diese ist fast die einzige Ausnahme unter den variablen Leitern. Nur wenn man annimmt, daß ein Gemenge von zwei Substanzen ganz verschiedener Leitfähigkeit vorliegt, könnte man durch die Summe von 2 Formeln Übereinstimmung erreichen. Man sieht schon aus dem Gang der Kurven, daß Q bei beiden Substanzen des Nernstbrenners nicht sehr groß ist. Die relativ schlechte Leitfähigkeit ist also entweder auf kleine Weglänge oder auf eine auch bei hoher Temperatur geringe Elektronenzahl (N_0) zurückzuführen. Die Messung des Halleffekts würde zeigen, ob letzteres zutrifft.

Über die Leitfähigkeit des Diamanten sind Messungen zuerst von C. Doelter[1]) angestellt, der an dem von ihm untersuchten Kristall eine sehr starke Abnahme des Widerstands mit steigender Temperatur gefunden hat, wie folgende Zahlen zeigen: 950^0 C = 58800 Ω, 1050^0 = 28800 Ω, 1150^0 = 1460 Ω, 1200^0 = 580 Ω, 1240^0 = 320 Ω, und von da ab wieder ein Anstieg bei 1260^0 auf 930 Ω und dann

Tabelle der Dissoziationswärmen variabler Leiter.

Substanz	Q	Substanz	Q
1. Elemente:		b) durchsichtige	
Silizium α (mit Fe)	1400 (je nach Fe)	Quarz	20000 (?)
		Kupferoxyd	12000
Titan α	400	Auermasse	23200
Zirkon α	50(?)	3. Sulfide:	
Tellur α	500	Eisensulfid α (Magnetkies)	1000
2. Oxyde:			
a) undurchsichtige		Eisendisulfid α (Pyrit)	480
Eisenglanz α, c Achse	2800	Antimonglanz	∥ a 14600 ∥ b 14800 ∥ c 5580
Eisenglanz α, ⊥ c Achse	2600	4. Mehrfach zusammengesetzte Verbindungen:	
Molybdänglanz $\alpha \perp c$	2100		
Magnetit α	600		
Kupferoxydul	5000	Chrysoberyll	ca. 10000
		Wolframit	8600
		Eisentitanoxyd α	5400

Legierungsverbindungen:

$SbBi_6$	ca. 200
$SbCd_2$	ca. 200

1) C. Doelter, Sitzber. Wien. Ak. **120**, 49, 1911.

wieder fallend bis zu 1290°, wo sich 590 Ω ergaben. Die Messung war zweimal ausgeführt worden. Wesentlich andere Werte hat H. v. Wartenberg[1]) an einem sehr reinen, schwach gelblichen, klaren Diamanten gefunden. Er sorgte durch eine einfache Vorrichtung von sich kreuzenden Gabeln aus Nickelblech für geringe Leitfähigkeit des umgebenden Isolationsmaterials, denn dieses war Luft. Immerhin hat auch Luft nach v. Wartenberg bei 1400° zwischen Metallplatten von gleicher Temperatur schon eine meßbare Leitfähigkeit: bei 1330° bei dieser Anordnung etwa $2{,}7 \times 10^7$ Ohm, bei 1420° $1{,}3 \times 10^7$. Der Autor findet einen viel höheren Widerstand als Doelter: bei $1030° = 9{,}2 \cdot 10^6$ Ω, bei $1250° = 4{,}4 \cdot 10^6$ Ω, bei $1300° = 1{,}8 \cdot 10^6$ Ω, bei $1330° = 1{,}0 \cdot 10^6$ Ω. H. v. Wartenberg glaubt, daß die Verunreinigungen des Diamanten wahrscheinlich die mehr oder minder hohe Leitfähigkeit bedingen.

Einfluß von Beimengungen auf den Widerstand.

Variable Leiter sind künstlich aus verschiedenen Gründen schwerer darzustellen als die Metalle; natürliche Vorkommen sind häufig nicht rein. Man wird nur selten chemisch ganz einheitliche Substanzen erhalten und muß daher bei der Auswahl des Materials mit großer Kritik verfahren.

Am besten sind dünne Schichten, entweder künstlich, z. B. durch Oxydation, Sulfierung usw. durchsichtiger Metallschichten hergestellt, wie die von Baedeker untersuchten *CuO*, *CdO*, *CuS* oder Substanzen, die sich ganz dünn spalten lassen, wie z. B. Molybdänglanz. Dann fällt der Einfluß „mechanischer" Beimengungen in Schichtform oder als Einschlüsse weg. In diesen Fällen kann nur die chemische Zusammensetzung im ganzen gleichmäßig variieren. Inwieweit da und in massiven Stücken der Zusatz eines Metalls oder Metalloids wirkt, ist bisher erst in dem einen Fall Jodzusatz zu Kupferjodür von Baedeker untersucht worden. Eine eingehendere systematische Untersuchung fehlt noch. Aus einigen beiläufig gewonnenen Ergebnissen an Silizium und auch aus den Messungen von W. Haken, von A. W. Smith, von Broniewski, von Gehlhoff und Neumeier, von Eucken und Gehlhoff an Legierungen, die in einem bestimmten Mengenverhältnis als Verbindung Halbleiter sind, läßt sich schließen, daß durch einen Zusatz eines besseren Leiters zu einem Halbleiter das Leitvermögen größer und der negative Temperaturkoeffizient kleiner wird, also gerade

1) H. v. Wartenberg, Phys. Zeitschr. **13**, 1123, 1912.

umgekehrt wie bei guten Leitern. Doch zeigen die Beobachtungen von G. Gehlhoff und F. Neumeier an Legierungen mit 91 Proz. *Bi* — 9 Proz. *Sb*, 89 *Bi* — 11 *Sb*, 87 *Bi* — 13 *Sb*, 80 *Bi* — 20 *Sb*, daß nicht eine einfache Additivität der Leitfähigkeitskurven statt hat.

Hier wie bei Silizium mit variablem Eisengehalt bleibt die Widerstandsformel der variablen Leiter gültig, solange die Beimengung relativ schwach ist; nur erhält Q z. T. erheblich andere Werte; das Widerstandsminimum wird herabgedrückt. Eine systematische Untersuchung, die noch komplizierter sein dürfte als bei den Legierungen aus zwei Metallen, fehlt bisher. Wie die Legierungen und die isomorphen Mischungen zweier Halbleiter sich verhalten, ist noch unbekannt. Einige untersuchte Kristalle könnten aus solchen bestehen.

Einfacher zu erklären und praktisch recht wichtig, sind die mechanischen Beimengungen. Hier müssen folgende Fälle unterschieden werden.

1. Im guten Leiter eine schlechtleitende Schicht,
   α) metallisch, a) parallel zu den Stromlinien,
   β) elektrolytisch, b) senkrecht „ „ „
2. Im schlechten Leiter eine gutleitende Schicht,
   α) metallisch, a) parallel zu den Stromlinien,
   β) elektrolytisch, b) senkrecht „ „ „

1a) α und β ist praktisch ohne Wirkung.

1b) α entspricht einem in natürlichen gutleitenden Kristallen, z. B. Pyrit, Bleiglanz usw. häufigen Fall. Es bildet sich auch an der Oberfläche unter Umständen durch Oxydation usw. eine derartige Schicht, oder im Innern des Kristalls sind solche Schichten vorhanden. Dann wird der Widerstand des Systems im wesentlichen durch den der schlechtleitenden Schicht bestimmt. Bei entsprechend hoher Temperatur ist deren spez. Widerstand so weit gesunken, daß wegen der geringen Dicke der Schicht ihr Einfluß auf den Gesamtwiderstand praktisch verschwindet. Wie aus graphischer Addition der Leitfähigkeitskurven folgt, kommt so ein schärferes Minimum des Widerstands zustande als bei homogenen Substanzen. Man kann aber nicht etwa die Widerstandsminima überhaupt durch Mischung einer metallisch leitenden Substanz mit positiven Temperaturkoeffizienten $w = w_0\,(1 + at + \beta t^2)$ mit einer Substanz, die Widerstandsabnahme $w = w_0\, e^{\frac{q}{T}}$ zeigt, erklären; denn auch bei Substanzen in ganz dünnen, optisch durchaus homogenen Schichten (z. B. Molybdänglanz von 10 μ Dicke) entspricht die Temperaturabhängigkeit der vollständigen

zweiteiligen Formel, wie Messungen des Ref. gezeigt haben. Man kennt überhaupt keinen variablen Leiter, bei dem sich nicht bei entsprechend hoher Temperatur die Abweichung von der Exponentialformel im Sinne einer Widerstandszunahme wie bei Normalmetallen geltend macht.

1b) β ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen, da dies nur für Schichten, nicht Fäden, in Betracht kommt.

2a) α und β. Das Innere eines Kristalls durchziehen besser leitende Fäden; diese bedingen den Charakter der Leitfähigkeit, die je nach der Natur des Einschlusses elektrolytisch (z. B. wohl der Fall von Quarz nach der Ansicht von Curie) oder metallisch ist. Bei höherer Temperatur tritt der metallische Charakter der Grundsubstanz hervor.

2b) α und β ist praktisch ohne Bedeutung.

Gleichmäßige Verteilung von elektrolytisch leitenden Substanzen in sehr schlecht (aber wohl bei hoher Temperatur metallisch) leitender Masse zeigen z. T. die Gläser, Porzellan, amorpher Quarz usw. (vielleicht kristall. Quarz nach der Anschauung von E. Warburg). Solche Substanzen sind eingehend von E. Warburg, F. Tegetmaier, J. Curie, F. Exner, F. Haber u. a. untersucht worden.

Auf die experimentellen Einzelheiten der Widerstandsbestimmungen an festen variablen Leitern können wir hier nur kurz eingehen. Will man die Übergangswiderstände ganz vermeiden, so kompensiert man die Potentialdifferenzen in der bekannten Weise ab. Diese Methode ist einwandfrei, wenn man Stäbe oder Drähte von über 1 cm Länge herstellen kann. — Kürzere Stäbe werden nach der Brückenmethode von W. Thomson bestimmt; hier spielen aber die Übergangswiderstände eine Rolle. Über die Schwierigkeiten, die durch sie entstehen können, liegen eingehende Beobachtungen von F. Streintz[1]) und A. Wellik, A. Wesely vor. Der Ref., O. Reichenheim und K. Schilling[2]) haben gezeigt, wie man verfahren muß, um nach der Methode von W. Thomson dieselben Werte wie bei dem Kompensationsverfahren zu erhalten. — F. Streintz hat dann in einem Bericht in diesem Jahrbuch[3]) die Ansicht entwickelt, daß die Widerstandsabnahme der variablen Leiter auf Gasschichten an der Oberfläche oder im

1) F. Streintz u. A. Wellik, Phys. Zeitschr. **12**, 845, 1911; **13**, 162, 1912; **13**, 673, 1912; A. Wesely, **14**, 76, 1913. Vgl. auch H. V. Hayes, Proc. Amer. Acad. **46**, 615, 1911.

2) J. Koenigsberger, O. Reichenheim, K. Schilling, Phys. Zeitschr. **12**, 1139, 1911.

3) F. Streintz, Dieses Jahrb. **10**, 221, 1913.

Innern zurückzuführen ist. Dagegen spricht folgendes: Schichten von Substanzen, die als homogene Masse Widerstandszunahme mit der Temperatur, also positives α wie die Metalle zeigen, haben mit Luftzwischenräumen mehr oder minder fest aufeinandergepreßt ebenfalls positives α, so gerade die von F. Streintz untersuchten Pulver solcher Materialien und der Metalle. Andererseits haben vollkommen homogen und kompakt hergestellte Elemente wie Bor, Silizium, Titan, Tellur, Metallegierungen wie $SbCd_2$, Bi_6Sb usw. negatives α[1]. Ferner entsprechen die optischen Konstanten im Ultrarot von Substanzen, die nach unseren Widerstandsmessungen hohen Widerstand und negatives α haben, durchaus den von uns bestimmten Werten. Dasselbe gilt für die Größe des Halleffekts. Die Ansicht von F. Streintz ist daher nicht haltbar, so wertvoll auch die einzelnen Messungen von ihm und seinen Mitarbeitern zur Aufdeckung möglicher Fehlerquellen der Widerstandsbestimmungen an variablen Leitern und Metallen sind.

Von flüssigen variablen Leitern ist bisher nur Antimonglanz von K. Schilling untersucht; es ist nicht sicher, ob dieser seine metallische Leitung beibehält. Eine Anzahl Silikate leiten nach C. Doelter flüssig wesentlich elektrolytisch; die optische Untersuchung der Emission würde am einfachsten und sichersten darüber Auskunft geben (vgl. S. 131), vielleicht kommt in flüssigen variablen Leitern auch gemischte Leitung zustande, die im festen Zustand in einheitlichen Substanzen nach der Phasenregel unwahrscheinlich wäre.

Das Leitvermögen der flüssigen Metalle ist kleiner oder größer als das der kristallisierten. Das Verhalten nicht zu dünner quasiamorpher Schichten von Gold ist fast dasselbe wie das der Kristalle, einheitliche Kristalle von Silber usw. leiten nicht wesentlich anders als kristallinische Aggregate; das sind Schwierigkeiten für Theorien, die der Kristallstruktur eine wesentliche Rolle bei der elektrischen Leitfähigkeit bei gewöhnlicher Temperatur zuschreiben und ein wichtiger Unterschiede gegen das Verhalten der Isolatorwärmeleitung, die mit der Kristallstruktur direkt zusammenhängt.

Gasförmige variable Leiter sind wohl ebensowenig möglich wie metallisch leitende Dämpfe. Aus dem Fehlen der Absorption von ganz dichtem Quecksilberdampf (etwa $d = 3—6$ $[H_2O = 1]$) konnte der Ref. nach der Beziehung von Maxwell folgern, daß die metallische Leitung

1) Dem Ref. scheint, daß gerade der Nachweis von metallisch leitenden Pulvern mit negativem α das wichtigste Resultat der früheren Untersuchungen von F. Streintz war, und daß er mit Unrecht dies Ergebnis jetzt fallen läßt.

aufhört, sowie die Atome merklich um etwa 50 Proz. ihres Abstandes weiter auseinanderrücken, als der Abstand beträgt, den sie in der Flüssigkeit bei gleicher Temperatur besitzen. Die elektrostatische Anziehung verhindert dann das Freiwerden der Elektronen (Nahewirkung von P. Lenard).

Leitfähigkeit verschiedener Modifikationen einer Substanz.

Die variablen Leiter kommen häufiger in verschiedenen Modifikationen vor als die Metalle (z. B. Zinn) oder die Isolatoren (z. B. Ammoniumchlorid, Kieselsäure). Kohlenstoff als Diamant, Graphit, Kohle, ferner Bor, Phosphor, Arsen sind in metallischen und nicht metallischen Modifikationen die zuerst entdeckten Beispiele für solche Verschiedenheit gewesen. In diesen Fällen genügte zur Unterscheidung das Aussehen der Kristalle. Bei Silizium, Titan, Graphit, Magnetit, Magnetkies kann aber erst die sorgfältige Untersuchung einzelner physikalischer Eigenschaften enthüllen, wie mannigfache Umwandlungen vorkommen. Irreversible Vorgänge wie die Umwandlung von Pyrit in Markasit, die wie die chemische, optische, thermische Untersuchung gezeigt hat, über 450^0 erfolgt[1]), konnte O. Reichenheim elektrisch sehr genau verfolgen.

Bisweilen scheinen spez. Gewicht und Kristallstruktur zweier Stücke identisch oder wie bei Graphitarten oder bei Kohlesorten wenig verschieden; doch die magnetischen und elektrischen Parameter weisen merkliche Verschiedenheiten auf. Ein derartiger Polymorphismus scheint auch bei Magnetkies, Magnetit, Pyrit aufzutreten. Hier spricht aber die Übereinstimmung der Umwandlungspunkte bei Messung der magnetischen Eigenschaften durch P. Weiss[2]) und der Leitfähigkeit durch K. Schilling[3]) und den Ref. dafür, daß keine Täuschung durch Zufälligkeiten vorlag. Für Magnetit nach P. Curie: 536^0, P. Weiss: 585^0, Wologdin: 525^0, K. Schilling: 530^0; für Magnetkies: P. Weiss: 348^0, K. Schilling: 355^0.

Den Umwandlungspunkt von α-Tellur in β-Tellur hat A. W. Smith[4]) durch Messung des Halleffekts bei 275^0, W. Haken[5]) durch Thermokraft und Leitfähigkeit bei 354^0 gefunden. Die Ursache dieser erheblichen Differenz ist nicht aufgeklärt. Hämatit (Fe_2O_3) erleidet nach O. Reichenheim[1]) eine Umwandlung bei 620^0, die O. Mügge[2]) auf

1) E. T. Allen, J. N. Grenshaw, J. Johnston, E. S. Larsen, Zeitschr. f. anorg. Chem. **76**, 201, 1912.

2) P. Weiss, Journ. de Phys. **4**, 469 u. 829, 1905.

3) J. Koenigsberger und K. Schilling, Ann. d. Phys. **32**, 179, 1910.

4) A. W. Smith, Phys. Rev. **1**, 352, 1913.

5) W. Haken, Ann. d. Phys. **32**, 309, 1910.

eine Desoxydation zu Magnetit bei dieser Temperatur zurückführt. Silizium mit 3,2 Proz. Eisen hat eine reversible Umwandlung von α in β bei 220^0, von β in γ bei 440^0. Bei 5,3 Proz. *Fe* ist nur eine Modifikation bis 440^0 da, die besser leitet als das α-Silizium mit 3,2 *Fe*.

Schwefelsilber zeigt nach K. Baedeker[3]) unter 175^0 geringe und elektrolytische Leitfähigkeit, oberhalb eine sehr gute metallische Leitung; der spez. Widerstand wird dann = 0,0016.

Häufig sind die instabilen Modifikationen bei tiefer Temperatur existenzfähig. Die drei gleichzeitig existenzfähigen Modifikationen der Kieselsäure usw. sind ein Beispiel, das wegen der erheblichen Verschiedenheit und der Durchsichtigkeit aller Modifikationen leicht erfaßbar ist. Bei den variablen Leitern sind Gemenge von Pyrit ($Fe\,S_2$) und Markasit zu erwähnen, hier sind die Unterschiede der beiden $Fe\,S_2$-Modifikationen groß. Dagegen sind Magnetkies α und β, Magnetit α und β, Pyrit α und β optisch und kristallographisch nicht unterscheidbar; die feinen Unterschiede in ihrem Kristallaufbau sind nur aus den elektrischen und magnetischen Eigenschaften erkennbar.

Die Reversibilität gilt vielfach nur für die magnetischen Eigenschaften. Man kann das vielleicht so erklären, daß öfters nicht das Raumgitter, sondern nur das Punktsystem variiert.

5. Einfluß von Druck und Licht auf Widerstand.

Die Vergrößerung der elektrischen Leitfähigkeit durch den Druck, die O. Chwolson entdeckte, ist bei variablen Leitern nur zum Teil stärker als bei Metallen.

Wenn man
$$D = \frac{\Delta w}{w} + \tfrac{1}{2}\left(\frac{\Delta w}{w}\right)^2,$$
also die mittlere Widerstandsänderung (bei den variablen Leitern und fast allen Metallen eine Abnahme), bezogen auf die Widerstandseinheit nimmt, und unter p den Druck versteht, so ist nach B. Beckmann[4]) diese Größe $\frac{D}{p}$ für Eisenglanz (von Langö, Kragerö, Norwegen) senkrecht zur Hauptachse $68 \cdot 10^{-7}$, parallel zur Hauptachse $66 \cdot 10^{-7}$, für Pyrit $231 \cdot 10^{-7}$, während nach F. Monten[5]) für Schwefelsilber diese Größe etwa $1{,}0 \cdot 10^{-3}$, für Metalle von der Größenordnung $200 \cdot 10^{-7}$

1) O. Reichenheim, In.-Diss., Freiburg 1907.
2) O. Mügge, N. J. f. Min. Blbd. **32**, 491, 1911.
3) K. Baedeker, Elektr. Erscheinungen. Braunschweig 1911, S. 35.
4) B. Beckmann, Inaug.-Diss., Uppsala 1911.
5) F. Monten, Arkiv f. Math. Fys. **4**, 31, 1908. Uppsala.

ist. Man wird nicht fehl gehen, wenn man die Konstante $\frac{D}{p}$ in Beziehung mit der Kompressibilität der Substanz setzt. Die Kompression vermindert die auf die freien Elektronen wirkenden elektrostatischen Kräfte, vergrößert daher die Weglänge (Vermehrung der Nahewirkung nach P. Lenard). Die Änderung des Widerstands durch Bearbeitung, die G. Tammann für Metalle untersucht hat, ist an variablen Leitern noch nicht untersucht. Ein Teil der Messungsergebnisse von F. Streintz, z. B. die an Schwefelsilber, dürfte hierdurch und den Druckeinfluß erklärt werden.

Nach den bisherigen Untersuchungen zeigen nur zwei Substanzen eine Veränderung des Widerstandes durch Belichtung. 1. Selen und 2. Antimonglanz.

Die Literatur über die Lichtempfindlichkeit des Selens ist sehr umfangreich, doch ist die lichtempfindliche Modifikation primär fast ein Isolator und daher der Einfluß geringer Verunreinigungen von der Oberfläche her sehr stark[1]) Wir beschränken uns hier darauf, die zusammenfassenden und eingehenden Untersuchungen von R. Marc[2]) und von M. Sperling[3]) zu erwähnen.

Die Lichtempfindlichkeit des Antimonglanzes wurde von F. M. Jaeger[4]) entdeckt. Daß weder die durch Belichtung verursachte Erwärmung noch eine allgemeine gültige Wirkung der Strahlung auf schlechtleitende Substanzen, sondern nur ein spezifischer momentan oder allmählich ablaufender Vorgang, vielleicht eine Umwandlung in eine besser leitende Modifikation die Ursache sein kann, zeigte H. v. Martin[5]). Ob das chemische Gesetz ungültig ist, ob also ein sogenannter Spannungseffekt besteht, hängt von dem Präparat ab. Die von H. v. Martin auf ihre Leitfähigkeit ‖ c Achse untersuchten sehr lichtempfindlichen Stücke zeigten keinen Spannungseffekt, während Chr. Ries[6]) an seinem Material einen solchen fand. Aus den Messungen von W. Planck[7]) folgt nur ein ganz geringer Effekt. W. Planck findet ferner geringe Abhängig-

1) O. Weigel, N. J. f. Min. Blbd. **21**, 325, 1901 und auch A. M. Tyndall und G. W. White, Phys. Zeitschr. **15**, 154, 1914.

2) R. Marc, Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des metallischen Selens. Hamburg u. Leipzig 1907 (bei Leop. Voß).

3) M. Sperling, Beiträge zur Kenntnis der Selenzellen. Diss. Göttingen 1908.

4) F. M. Jaeger, Zeitschr. f. Kristallographie **44**, 45, 1907.

5) Hilda v. Martin, Phys. Zeitschr. **12**, 41, 1911.

6) Chr. Ries, Ann. d. Phys. **38**, 721, 1912.

7) W. Planck, Göttingen. Diss. 1913.

keit von der Frequenz eines Wechselstroms, gelangt aber zu einem Grenzwert mit wachsender Frequenz, der der wahren Leitfähigkeit entspricht.

H. v. Martin untersuchte den Zusammenhang zwischen Lichtintensität und Leitfähigkeitszunahme für $\lambda = 680\,\mu\mu$ (alles ‖ c-Achse).

Lichtintensität $\frac{gr/cal\ cm^2}{sec} \cdot 10^6$	Leitfähigkeitszunahme K
7,0	$5{,}7 \cdot 10^{-8}$
13,5	$11 \cdot 10^{-8}$
25,5	$20 \cdot 10^{-8}$
55,5	$26 \cdot 10^{-8}$
222,0	$31 \cdot 10^{-8}$
888	$50 \cdot 10^{-8}$

Die Lichtwirkung steigt viel weniger an als die Lichtintensität. Dies Verhalten ist bei den meisten lichtempfindlichen Substanzen beobachtet worden und läßt sich aus der verstärkten Lichtabsorption in der oberen Schicht ableiten.

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeitszunahme von der Wellenlänge ist nach H. v. Martin für die zwei Stromrichtungen ‖ c-Achse nicht gleich.

λ	K_1	K_2
700	$6{,}0 \cdot 10^{-8}$	$3{,}5 \cdot 10^{-8}$
600	5,5	3,0
570	4,5	3,5
500	4,5	4,5
430	4,5	3,2

Eine sehr starke Einwirkung hatte auch noch das Ultrarot, wie es durch eine Hartgummiplatte von 2 mm hindurchgeht. Die Verbesserung der Leitfähigkeit war bei gleicher Intensität etwas größer wie für $\lambda = 700$.

Bezüglich der verschiedenartigen anderen Eigenschaften wie Unipolarität, Abhängigkeit des Widerstands von der Dauer des Stromdurchgangs usw., die alle durch zufällige und variable Eigenschaften des Präparats bedingt sind, muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden. Beachtenswert ist das Ergebnis der Untersuchungen von J. Olie und H. R. Kruyt[1]), die nach vorsichtigem Umschmelzen des künstlichen Antimonglanzes noch eine, wenn auch geringe Lichtempfindlichkeit fanden. Br. Glatzel[2]) hat dann auf Antimonitzellen

1) J. Olie u. H. R. Kruyt, K. Ak. Wet. Amsterdam, S. 740, 1912.
2) Br. Glatzel, Verh. d. D. Phys. Ges. 14, 620, 1912.

Metallgitter aus Platin gepreßt, ähnlich wie das von Gripenberg mit Selen geschah. Er findet, daß die Antimonitzelle unter gleichen Bedingungen 24 mal empfindlicher als die Selenzelle ist. Eine Abhängigkeit von der Temperatur findet Br. Glatzel bei kleinen Änderungen nicht, H. v. Martin hat eine solche gefunden. Die Untersuchungen von W. C. Röntgen [1]) und von A. Joffé über den Einfluß von X-Strahlen auf die Leitfähigkeit beziehen sich auf Substanzen, die bei der betr. Temperatur ohne Strahlen nur elektrolytisch leiten.

5. Wärmeleitung.

Die Wärmeleitung der variablen Leiter gehört größtenteils nicht zu den durch die freien Elektronen bestimmten Eigenschaften.

Die festen variablen Leiter sind wie die Metalle entweder kristallinisch oder einheitlich kristallisiert. Äußerst fein kristallinisch, aber doch kein Glas, sind ganz dünne Schichten von Metallen (Pt, Au usw.) und Metallverbindungen (CuO, CuS usw.); sie haben einen nicht scharf definierten, doch deutlichen Schmelzpunkt. Ihre Wärmeleitung muß, soweit sie nicht Elektronenleitung ist, der Größe und Temperaturabhängigkeit nach mindestens etwa der von gutleitendem Glas $= 0{,}002$ entsprechen; denn kristallinische Substanzen leiten besser als Gläser. Sie wird also nur dann gegen die Elektronen-Wärmeleitung zu vernachlässigen sein, d. h. 10 Proz. und weniger derselben betragen, wenn der galvanische spez. Widerstand $\leqq 10^{-4}\,\Omega$ ist. Kristallisierte Substanzen haben eine höhere „Isolator"-Wärmeleitung; diese hängt, wie aus den Messungen von Ch. Lees und von A. Eucken folgt, von der Temperatur stark ab. Je geringer die innere molekulare Wärmeunordnung in einem Kristall, um so mehr werden die einzelnen Moleküle im Takt miteinander schwingen; die Wärmestörungen werden sich schließlich mit einer den elastischen Konstanten entsprechenden Geschwindigkeit fortpflanzen. Die molekulare Unordnung hängt aber wesentlich von der Frequenz der längsten elastischen Eigenschwingung ab und drückt sich in der spez. Wärme c_v aus. Daher wird bei niederer Relativtemperatur [2]) $\left(\frac{T}{\Theta} = x\right)$ des festen Körpers die Isolatorwärmeleitfähigkeit praktisch allein maßgebend sein, sie wird erst bei hoher Temperatur x kleiner werden; gleichzeitig werden dann mehr Elektronen abdissoziieren. Das Gesetz von Wiedemann und Franz wird also bei den

1) W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. **41**, 449, 1913.
2) P. Debye, Ann. d. Phys. **39**, 797, 1912.

variablen Leitern und um so mehr, je größer der elektrische Widerstand bei niederer und mittlerer Temperatur ist, ungültig sein [1]); erst bei recht hoher Temperatur wäre eine Annäherung zu erwarten. Auch die Größe der Wärmeleitung nach verschiedenen Richtungen eines Kristalls entspricht daher nach den von F. M. Jaeger[2]) für Eisenglanz und von W. Planck[3]) für Antimonglanz gegebenen Daten nicht der Elektrizitätsleitung.

Substanz	$\frac{K}{\sigma} \cdot 10^{-10}$	σ absol. E.M. $\cdot 10^9$
Metalle	7,1	$> 1 \cdot 10^5$
$SbBi_8$ [5])	8,8	$5{,}4 \cdot 10^3$
Graphit [4])	1180	$3 \cdot 10^3$
$Sb\,Cd$ [6])	590	$1{,}99 \cdot 10^1$
Silizium [4])	68000	12,5
Eisenglanz [4])	73000	2,0

Man sieht, daß je kleiner die Leitfähigkeit und je einheitlicher kristallisiert (Graphit), um so größer wird der Unterschied gegen den theoretischen Wert von $\frac{K}{\sigma}$, der gleich 4,3 nach Lorentz, 6,4 nach Drude ist. Außerdem ist $\frac{T}{\Theta}$ maßgebend.

Der Temperaturkoeffizient von $\frac{K}{\sigma}$ ist für $SbBi_8$ noch etwa der von reinen Metallen wie Sb; für $Sb\,Cd$ liegt die Temperaturänderung im entgegengesetzten Sinne.

$\frac{K}{\sigma}$	0	−179
$SbBi_8$	8,8	27
$Sb\,Cd$	158	141

nach Gehlhoff u. Neumeier, Eucken u. Gehlhoff.

Unterscheidung zwischen festen metallischen und elektrolytischen variablen Leitern.

Bekanntlich besitzen auch feste Substanzen elektrolytische Leitung.

1) J. Koenigsberger, Phys. Zeitschr. 8, 237, 1907.
2) F. M. Jaeger, Arch. scienc. phys. nat. **22**, 240, 1906.
3) W. Planck, loc. cit.
4) J. Koenigsberger u. J. Weiss, Ann. d. Phys. **35**, 28, 1911.
5) G. Gehlhoff u. F. Neumeier, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 895, 1913.
6) A. Eucken u. G. Gehlhoff, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 178, 1912.

Die Unterscheidungsmerkmale zwischen metallischer und elektrolytischer Leitung im festen Zustand sind folgende:

1. Das Auftreten einer konstanten Polarisation von bestimmter Größe, deren Höhe nicht von der Stärke und Dauer des durchgesandten Stromes abhängt[1]. Die Polarisation ist dann fast stets größer als 0,1 Volt. Eine derartige Polarisation zeigen die festen Salze. Man vergleiche hier z. B. die Abhandlung von F. Haber[2]. Komplizierter sind die Polarisationserscheinungen, die bei Wanderung von nur einem Ion auftreten, wie das E. Warburg für Glas festgestellt hat.

2. Ganz sicher wird elektrolytische Leitung durch den Transport chemischer Masse bewiesen, der den Gesetzen von Faraday folgt, wie ihn E. Warburg[3] an Glas, F. Haber[4] an Porzellan, G. Bruni und G. Scarpa[5] an Silberjodür gefunden haben. Andererseits wurde von G. Mönch[6], O. Reichenheim[6] und von dem Referenten[6] u. a. ebenso sicher nachgewiesen, daß in Bleiglanz, Magnetit, Molybdänglanz keine chemische Masse mit dem Strom an die Elektroden wandert.

3. Ein praktisch bequemes Merkmal bildet die Lichtemission. Der Referent hat[7] gezeigt, daß bei gleicher elektrischer Leitfähigkeit die festen Elektrolyte nicht leuchten, daß dagegen die festen metallischen variablen Leiter Licht aussenden, wie es der Regel von Maxwell entspricht. Die elektrolytische Leitfähigkeit kann sich wegen der größeren Zeit, die zum Durchlaufen der mittleren Weglänge für Ionen nötig ist, bei kürzeren Wellenlängen nicht bemerklich machen, bei Metallen mit kürzerer Stoßzeit sinkt die Absorption und Emission gegen das sichtbare Gebiet hin allmählich. Wenn kein Gebiet selektiver Absorption im sichtbaren Spektrum auftritt, so bleibt der elektrolytisch gutleitende Körper auch bei hoher Temperatur (1300°) durchsichtig und emittiert kein Licht, wie Kaliumchlorid, Lithiumchlorid, Natriumphosphat usw. Das umgekehrte, Emission im sichtbaren Gebiet würde dagegen keinen zwingenden Schluß auf metallische Leitung ermöglichen, da selektive Absorption vorhanden sein

1) Mit Polarisation darf nicht ein Effekt verwechselt werden, der durch eine Kombination von Peltier- und Thermoeffekt bei Stromdurchgang entsteht, der aber meist kleiner ist und von der Stromstärke abhängt. C. Doelter hat ihn mehrfach beobachtet und erwähnt.

2) F. Haber, Ann. d. Phys. **26**, 927, 1908.

3) E. Warburg, Wied. Ann. **21**, 644, 1884; Ann. d. Phys. **40**, 327, 1913.

4) F. Haber, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**, 154, 1908.

5) G. Bruni u. G. Scarpa, Rend. Acc. Lincei (5) **22**, 438, 1913.

6) Vgl. Ber. d. Jahrb. **4**, 159, 1907.

7) J. Koenigsberger, Phys. Zeitschr. **14**, 643, 1913.

könnte. Doch fehlt diese bei Elektrolyten mit wenigen Ausnahmen (Farbstoffe).

4. Ein weiteres Kriterium ist in gewissem Maße durch die Temperaturkurve des Widerstands gegeben. Wie E. Rasch und F. Hinrichsen[1]), C. Doelter[2]), W. Dietrich[3]) zeigten, läßt sich der Widerstand fester Elektrolyte ebenfalls durch die Dissoziationsformel, die der Referent für Elektronen gegeben hat, darstellen. Hierbei ist für feste Elektrolyte — man findet Werte u. a. in der Abhandlung von Dietrich — $q = \frac{Q}{2}$ fast immer größer als 7000, während für metallische Leiter q meist kleiner als 7000 ist. Man hat also dadurch schon einen Anhaltspunkt, ob die Substanz metallisch oder elektrolytisch leitet. Viele von W. Dietrich untersuchte Isolatoren dürften Elektrolyte sein. — Eine Erklärung für obige Tatsache ist leicht zu geben. Bei der elektrolytischen Assoziation muß das Ion frei beweglich werden und aus dem Raumgitter des Kristalls gelöst sein. Das bedeutet schon eine teilweise Zerstörung des Kristalls. Ein Elektron wird dagegen aus dem Atom oder Molekularverband frei, ohne diesen ganz zu lockern. Hierzu ist weniger Arbeit nötig; denn löst sich das Ion ab, so muß erstens das Elektron aus dem Verband befreit werden, außerdem aber noch das Atom. Wenn man die Tatsachen überblickt, kommt man zu dem Schluß, daß die im Metall freien Elektronen in der Metallverbindung an das elektronegative Element als Valenzelektronen gekettet werden, so wie das J. Stark dargelegt hat.

Die zahlreichen Untersuchungen über feste Elektrolyte gehören nicht in diesen Bericht. Elektrolytisch leiten alle Verbindungen mit ausgesprochenem Salzcharakter, dann die bei Erhitzung durchsichtig bleibenden Oxyde wie Korund. Noch nicht genügend geklärt ist die Frage, ob Kalziumoxyd, Bariumoxyd bei entsprechend hoher Temperatur metallisch oder elektrolytisch leiten. Die Beobachtungen von C. Fredenhagen[4]) sprechen dafür, daß jedenfalls auch elektrolytische Leitung statt hat. Auf die Aufnahme und Abgabe von O bei CaO und BaO hatte schon F. Horton hingewiesen. — Bei tieferen Temperaturen bis z. B. 500° leiten die Gläser und Quarz, falls man für Nachschub der Ionen sorgt, rein elektrolytisch, man vergleiche die Untersuchungen von

1) E. Rasch u. F. Hinrichsen, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 41, 1908.
2) C. Doelter, vgl. loc. cit. S. 117.
3) W. Dietrich, In.-Diss., Göttingen 1909.
4) C. Fredenhagen, Phys. Zeitschr. **13**, 539, 1912.

E. **Warburg**[1]) und von E. **Warburg** und F. **Tegetmaier**[1]), J. **Curie**[1]), **Bollé**[1]), F. **Baumeister**[2]), R. **Ambronn**[3]), A. **Heydweiller** und F. **Kopfermann**[4]).

Bei höheren Temperaturen zeigen auch diese Substanzen, wenn man z. B. aus Quarz die nur als Beimengung vorhandenen Ionen heraus elektrolysiert hat, metallische Leitfähigkeit. Beim Erhitzen auf 1000^0 zeigt sich optisch die dem metallisch leitenden Gerüst zukommende kontinuierliche Absorption und Emission. Man sieht Glas bei einer Temperatur, bei der z. B. Kaliumchlorid absolut durchsichtig ist, schwach glühen. — Sicher ist dagegen metallische Leitfähigkeit bei einer Anzahl von Substanzen vorhanden, die F. **Horton**[5]) untersucht hat. Überwiegend metallische Leitung haben auch die Oxyde der seltenen Erden, die Nernst- und Auermasse.

Calcium - Aluminiumsilikate sind bei hohen Temperaturen nach C. **Doelter**[6]) gute Elektrolyte.

6. Optische Eigenschaften.

Auf die optischen Konstanten der variablen Leiter n und $n\varkappa = \varkappa'$ lassen sich die Formeln der elektromagnetischen Theorie anwenden. Ohne spezielle Voraussetzung streng gültig sind die beiden z. B. bei P. **Drude**, Physik des Äthers S. 572, gegebenen Formeln

$$n^2 = \tfrac{1}{2}\varepsilon + \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{4} + \sigma^2 c^4 T^2},$$

$$\varkappa'^2 = -\tfrac{1}{2}\varepsilon + \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{4} + \sigma^2 c^4 T^2}.$$

Hier ist ε die Dielektrizitätskonstante für die betreffende Schwingungsdauer, σ die elektromagnetisch gemessene Leitfähigkeit. Schon aus einigen im sichtbaren Gebiet angestellten Messungen des Brechungsindex bei verschiedenen Wellenlängen zeigt sich, daß $n^2 = \varepsilon$ bei den variablen Leitern recht groß und zwar im Minimum $= 9$ ist. Wir werden sehen, daß die folgenden Beobachtungen im Ultrarot darauf hinweisen, daß ein großer Wert von ε überhaupt für die variablen Leiter charakteristisch ist. Man kann die obige Formel auch folgendermaßen schreiben:

$$n^2 = \frac{\varepsilon}{2} + \sqrt{\frac{\varepsilon^2}{4} + \left(\frac{2{,}9 \cdot 10^{-4}\lambda}{w_0}\right)^2},$$

1) Vgl. Lit. Jahrb. d. Rad. u. Elektronik **4**, 175, 1907.
2) F. Baumeister, Diss., Rostock 1912.
3) R. Ambronn, Diss., Göttingen 1913.
4) A. Heydweiller u. F. Kopfermann, Ann. d. Phys. **32**, 739, 1910.
5) F. Horton, Phil. Mag. **11**, 505, 1906.
6) C. Doelter, Zentralbl. f. Chem. hydraul. Zemente **1**, 104, 1910.

wobei λ die Wellenlänge in μ und w_0 den spezifischen Widerstand in Ohm bedeutet. Die Berechnung ergibt, daß für $w = 3 \cdot 10^{-3}$, $\varepsilon = 9$, $\lambda = 20\,\mu$, $n = 5$ ist, also infolge der Leitfähigkeit um 2 Einheiten vermehrt wird; für $\lambda = 10\,\mu$ ist $n = 3{,}93$; für $\lambda = 2\,\mu$ ist $n = 3{,}08$.

Ein Widerstand von etwa $3 \cdot 10^{-2}$ ist praktisch auf n bis $\lambda = 20\,\mu$ ohne Einfluß. Fragen wir uns nach der die Reflexion mitbestimmenden Größe $n\varkappa = \varkappa'$, so finden wir, daß ebenfalls für denselben Wert von w und bis $\lambda = 20\,\mu$ $\varkappa'$ kleiner $= 0{,}2$ ist und demnach, wie man aus der Formel

$$R = \frac{(n-1)^2 + \varkappa'^2}{(n+1)^2 + \varkappa'^2}$$

für $n \gtreqless 3$ berechnen kann, für das Reflexionsvermögen ohne Einfluß. Die Fehlergrenzen betragen mit Rücksicht auf Politur usw. schon mindestens 1—2 Proz. Falls demnach die variablen Leiter kein selektives Absorptionsgebiet im Ultrarot besitzen, so läßt die Theorie für solche mit spezifischen Widerständen $\geqq 3 \cdot 10^{-2}\ \Omega$ konstante Reflexion im ganzen ultraroten Spektrum erwarten. Da ferner die Beziehung gilt, der Schwächungskoeffizient

$$a = \frac{4{,}02 \cdot 10^5 \cdot \sigma'}{n},$$

worin σ' die auf $Hg = 1$ bezogene Leitfähigkeit ist und n für $w \gtreqless 3 \cdot 10^{-2}$ genügend konstant ist, so muß auch a und die Durchlässigkeit im ganzen ultraroten Spektrum von $1\,\mu$ bis $20\,\mu$ konstant sein. Wir haben die Halbleiter, für welche $w \gtreqless 3 \cdot 10^{-2}$ ist, unter I zusammengestellt. Die Beobachtungen zeigen, daß tatsächlich die Forderungen der Theorie: Konstanz des Reflexionsvermögens und des Schwächungskoeffizienten im Ultrarot erfüllt sind. Es muß ferner a nach der obigen Formel berechenbar sein und auch das stimmt, soweit die wegen des Materials oft schwierigen Messungen genau sind. Letzteres ist übrigens eine Bestätigung dafür, daß die großen in der üblichen Weise bei Halbleitern gemessenen Widerstände auch tatsächlich vorhanden sind und nicht auf Übergangswiderständen beruhen; denn während bei der statischen Messung der Leitfähigkeit eine sehr dünne Schicht von hohem Widerstand die Messung vollkommen fälschen könnte, ist dies bei Bestimmung der optischen Durchlässigkeit, wie eine einfache Überlegung zeigt, nicht möglich. Außerdem genügen für die Durchlässigkeitsbestimmung im Ultrarot ganz kleine Stücke von einigen Hundertstel Millimeter Dicke und einigen qmm Querschnitt, in denen sich Zwischenschichten nicht leicht verbergen können.

Eine tiefere Bedeutung für den Zusammenhang zwischen Bindung der Elektronen und Leitfähigkeit hat wohl die Tatsache, daß alle

variablen Leiter im sichtbaren Gebiet selektive Absorption zeigen, wie man auch aus der Größe von $n\varkappa$ dort ersieht. Meist liegt das Maximum nach kurzen Wellen, die variablen Leiter der Klasse 1 erscheinen daher in dünner Schicht braun oder rot. Sie sind alle, insbesondere aber dünne Spaltblätter von Molybdänglanz, vorzüglich geeignet, als Schirm zu dienen, der das sichtbare Spektrum absorbiert, das Ultrarot aber nur wenig schwächt.

In den Durchlässigkeitskurven macht sich eines nicht bemerkbar, was wir bei Metallen sehen, nämlich eine Abnahme von Reflexion und Absorption von 7μ ab nach kürzeren Wellenlängen. Diese wird bekanntlich dort nach dem Vorgang von M. Reinganum und J. J. Thomson aus der Vergleichbarkeit der Weglänge der Elektronen mit der Wellenlänge des Lichtes erklärt und in neuester Zeit haben J. Ishiwara[1]), N. Bohr[2]) und D. Enskog[3]) exakte Formeln dafür entwickelt.

Die zweite Klasse der variablen Leiter sind solche, deren Widerstand kleiner als $3 \cdot 10^{-2}$. Da muß n und demnach auch die Reflexion mit der Wellenlänge zunehmen und zwar am meisten bei Widerständen zwischen etwa $\cdot 10^{-3}$ und $\cdot 10^{-4}$. Anderseits muß dagegen, da n wächst, die Größe a mit zunehmender Wellenlänge abnehmen. Experimentell macht die Untersuchung dieser Substanzen besondere Schwierigkeiten, weil man sie in erheblich dünnerer Schicht, deren Herstellung technisch bisweilen kaum mehr möglich ist, untersuchen muß. Auch bei diesen Substanzen müßte, falls die Weglänge der Elektronen nicht viel kürzer wie in Metallen wäre, eine Erhöhung der Durchlässigkeit gegen das sichtbare Gebiet eintreten. Die damit zusammenhängende Verminderung des Reflexionsvermögens ist aus praktischen Gründen nicht sicher nachweisbar, weil unvollkommene Politur — diese ist bei derartigen Substanzen bisweilen schwer zu vermeiden — sie vortäuschen könnte.

Die optischen Konstanten n und $n\varkappa$ lassen sich aus den Messungen von W. W. Coblentz und des Referenten im Ultrarot ableiten.

Klasse I.

Das Reflexionsvermögen des Silizium beträgt 28 Proz. bei 1μ und 29 Proz. bei 10μ mit ganz gleichmäßigem Verlauf zwischen diesen beiden

1) J. Ishiwara, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. (2) **6**, 56—65, 1911.

2) N. Bohr, Studie over Metallernes El. theorie. (Diss.) Kopenhagen 1911.

3) D. Enskog, Ann. d. Phys. **38**, 731, 1912.

Werten. Gegen das sichtbare Gebiet hin steigt das Reflexionsvermögen stark an und wird = 35 Proz. nach W. W. Coblentz [1]). Die Konstanten im sichtbaren Gebiet, in dem selektive Absorption vorhanden ist, wurden von H. v. Wartenberg [2]) für gelbes Licht $\lambda = 590\ \mu\mu$ bestimmt und $n = 3{,}87 \cdot n\varkappa = 0{,}47$ gefunden. Silizium von 99,75 Proz. Reinheit wurde von L. R. Ingersoll [3]) und J. T. Littleton im sichtbaren Gebiet untersucht. Sie fanden R. = 37, $n = 4{,}14$, $n\varkappa = 0{,}096$. Ingersoll hat dann bis $2{,}25\,\mu$ die optischen Konstanten gemessen und gefunden, daß nur der Brechungsindex eine ganz schwache Abnahme mit der Wellenlänge zeigt. Das starke Ansteigen der Reflexion gegen das sichtbare Gebiet ist durch selektive Absorption im sichtbaren bewirkt, die ebenso wie der hohe dielektrische Brechungsindex im Ultrarot für Halbleiter charakteristisch ist. Eine exakte Prüfung der Beziehung von Maxwell ist unmöglich, da die Absorption $n\varkappa$ im Ultrarot und die Leitfähigkeit nicht an gleichem Material bestimmt wurden. Qualitative Übereinstimmung ist jedenfalls da, wenn man für σ' den von W. Eyth gefundenen Wert einsetzt.

Pyrit. W. W. Coblentz [4]) hat das Reflexionsvermögen = 32 Proz. bei $2\,\mu$ gemessen und bis $14\,\mu$ konstant gefunden, von $2\,\mu$ nach dem sichtbaren Gebiet wächst es infolge selektiver Absorption deutlich an. Der Ref. [6]) maß die Durchlässigkeit und bestimmte den Schwächungskoeffizienten a von $1-15\,\mu$ im Mittel = 40. Dieser Wert ist aber ungenau, da wegen der starken Absorption die Platte des spröden, schwer zu bearbeitenden Materials dünn (0,04 mm) sein mußte und keine gleichmäßige Dicke erhalten konnte. Der spez. Widerstand bei 20^0 ist etwa 0,025. Danach hätte $a = 260$ sein müssen.

Molybdänglanz. W. W. Coblentz [5]) fand das Reflexionsvermögen $\perp c$ Achse bei etwa $4\,\mu = 18$ Proz. langsam ansteigend bis 21 Proz. bei $14\,\mu$. Er untersuchte die Durchlässigkeit zweier Schichten von 0,05 und 0,31 mm und fand sie ziemlich konstant von $3-14\,\mu$. Aus den Messungen des Ref. [6]) berechnet sich ein mittlerer konstanter Schwächungskoeffizient etwa = 15. Da der spez. Widerstand desselben Molybdänglanzes $\perp c$ Achse bei $16^0 = 0{,}85\,\Omega$ betrug, so ergibt die

1) W. W. Coblentz, Bull. Bur. Standards **152**, 207, 1911.
2) H. v. Wartenberg, Verh. d. D. Phys. **12**, 117, 1910.
3) L. R. Ingersoll u. J. T. Littleton, Phys. Rev. **31**, 489, 1910.
4) Vgl. Zitat S. 137 Anm. 4 dort S. 92.
5) W. W. Coblentz, Suppl. Investigations of infrared Spectra. Washington 1908, S. 13 u. 41.
6) Siehe Anm. 3 auf Seite 137.

Beziehung von Maxwell die Größe a etwa $= 12$; der Unterschied gegen den direkt gefundenen Wert 14 liegt durchaus innerhalb der Fehlergrenzen. Molybdänglanz gibt $\perp c$ schöne glänzende Spaltblätter, daher ist hier die Übereinstimmung gut.

Die optischen Konstanten von Eisenglanz im sichtbaren Gebiet hat C. Försterling[1]) untersucht. Der Brechungsindex ist für den ordentlichen Strahl ziemlich unabhängig von der Wellenlänge, etwa $= 3{,}1$, für den außerordentlichen Strahl etwa $= 2{,}9$. Der Gang der Absorptionsindizes weist auf ein ziemlich weit im Ultraviolett gelegenes Gebiet selektiver Absorption hin.

Eisenglanz von Elba zeigt nach den Messungen des Ref.[3]) im kurzwelligen Ultrarot eine Reflexion von etwa 25 Proz., der Schwächungskoeffizient a ist ziemlich gleichmäßig, etwa 20—25. Aus dem Mittel des spez. Widerstand senkrecht und parallel zur Achse bei $15^0 = 1{,}17\ \Omega$ berechnet sich a etwa 35. Der Unterschied ist nicht größer, als den Fehlergrenzen der schwierigen Messungen, die neu aufgenommen werden sollen, entspricht[2]).

Manganit hat nach den Beobachtungen des Ref.[3]) eine Reflexion von etwa 25 Proz. im Ultrarot und einen Schwächungskoeffizienten von etwa 21. W. W. Coblentz[4]) hat im Ultrarot selektive Absorption, die vom Wassergehalt herrührt und die kontinuierliche überlagert, nachgewiesen. Daher läßt sich hier eine Prüfung der Beziehung von Maxwell nicht leicht durchführen.

Markasit hat nach dem Ref.[3]) ein Reflexionsvermögen von etwa 30 Proz. und einen mittleren Schwächungskoeffizient $= 12$. Die Messungen waren nur angenähert wegen der großen Schwierigkeiten, das spröde Material in planparalleler Schicht zu schleifen und zu polieren.

Antimonglanz. Über Antimonglanz liegen genaue Messungen im sichtbaren Gebiet von P. Drude[5]) und von E. C. Müller[6]) vor, die ein Maximum selektiver Absorption im Ultraviolett an der Grenze

---

1) C. Foersterling, Beilbd. N. J. f. Min. **25**, 344, 1907.

2) W. W. Coblentz, vgl. Zitat S. 136 Anm. 5 ebenda S. 15 u. 119. findet ein ziemlich gleichbleibendes Reflexionsvermögen von etwa 12 Proz.; da er angibt, daß sein Stück eine sehr dichte homogene Konkretion war, so hat er möglicherweise faserigen Roteisenstein untersucht.

3) J. Koenigsberger, Phys. Zeitschr. **4**, 495, 1903.

4) W. W. Coblentz, Investig. Infrared Spectra. Washington, Carnegie Institution 1906. S. 41.

5) P. Drude, Wied. Ann. **34**, 489, 1888.

6) E. C. Müller, Beilbd. Nr. 7 N. J. f. Min. **17**, 187, 1903.

des sichtbaren Gebietes ergeben. Der Brechungsexponent steigt gegen das Ultrarot von dem Minimalwert 4,3 wieder an und nähert sich schließlich dem Wert 5,3; denn der Ref.[1]) fand das Reflexionsvermögen von 1 bis 50 μ im Mittel = 47 Proz. W. W. Coblentz[2]) findet etwa 38 Proz. Nach W. W. Coblentz würde das Reflexionsvermögen von 11 μ an wieder etwas abnehmen, was außergewöhnlich wäre. Der Ref. fand einen Schwächungskoeffizient a etwa = 0,2.

W. W. Coblentz untersuchte 3 Spaltstücke: parallel b mit den Dicken 0,45, 0,98, 4,9 mm. Er findet für 0,45 mm im Ultrarot bis etwa 11 μ eine Durchlässigkeit von 50 Proz., während der Ref. für 0,48 etwa 30 Proz. gefunden hat. Der Unterschied beruht wohl auf folgender Ursache. Sowohl nach den Versuchen von W. W. Coblentz wie des Ref. ist der Schwächungskoeffizient kleiner als bei a-Halbleitern, aber viel größer, als der Beziehung von Maxwell entspricht. Antimonglanz ist lichtempfindlich, sein Leitvermögen nimmt in der obersten Schicht mit der Lichtintensität zu und dies gilt nach den Beobachtungen von H. v. Martin auch für das Ultrarot. Deshalb erweisen sich gerade die optischen Konstanten im Ultrarot, wo sie von selektiver Absorption nicht beeinflußt sind, größer, als aus der Leitfähigkeit im Dunkelzustand berechnet wird.

Klasse II.

W. W. Coblentz[3]) fand das Reflexionsvermögen des, wie er angibt, nicht einheitlichen und schwer polierbaren Magnetkiesmaterials stark mit der Wellenlänge ansteigend, 23 Proz. bei 4 μ, 32 Proz. bei 7 μ, 47 Proz. bei 11 μ, 49 Proz. bei 13 μ. Letzterer Wert wird der wahren Reflexion nahekommen. W. W. Coblentz[4]) findet das Reflexionsvermögen des Magnetit bei 1 μ = 5 Proz., was darauf hinweist, wie er angibt, daß die Politur dieser Kristalle ungenügend war; deshalb wächst das Reflexionsvermögen scheinbar sehr stark mit zunehmender Wellenlänge. Der Wert von 38 Proz. bei 13 μ mag sich dem wahren Wert nähern.

W. W. Coblentz hat ferner das Reflexionsvermögen von Graphit bestimmt, das zwischen 1 μ und 10 μ fast den gleichen Verlauf wie Tantal hat. Der beste Graphitspiegel gab folgende Werte: für 0,6 μ

1) J. Koenigsberger, Phys. Zeitschr. 4, 495, 1903.
2) Vgl. Zitat S. 137 d. Anm. 4 dort S. 66 u. 91.
3) Vgl. Zitat S. 136 Anm. 5. Ebenda S. 14.
4) Ebenda S. 15.

23 Proz., für 1 μ 27 Proz., für 2 μ 35 Proz., für 3 μ 43 Proz., für 4 μ 48 Proz., für 5 μ 50 Proz., für 6 μ 52 Proz., für 7 μ 53 Proz., für 8 μ 56 Proz., für 9 μ 58 Proz., für 10 μ 60 Proz.[1]) (umgerechnet aus anderer Abhandlung). v. Wartenberg[1]) fand für gelbes Licht $\lambda = 579\,\mu\mu$; $n = 2{,}98$; $n\varkappa = 1{,}74$. Eine Vergleichung der Werte untereinander und mit der Formel von Maxwell ist nicht möglich, da der Widerstand des Graphits sehr variiert (vgl. S. 112) und an diesen Stücken nicht gemessen wurde.

Bleiglanz. Das Reflexionsvermögen wurde von W. W. Coblentz[2]) bestimmt. Nach dem Sichtbaren hin bewirkt die selektive Absorption eine Erhöhung; doch ist bei 2 μ der normale Wert = 32 erreicht und bleibt, wie es scheint, konstant bis 14 μ. Eine reine Spaltfläche würde wohl einen etwas höheren Wert geben. Die optischen Konstanten im Sichtbaren hat P. Drude[4]) gemessen: $n = 4{,}30$, $n\varkappa = 1{,}72$ für Na-Licht. Der Ref.[3]) fand an Bleiglanz nach einer anderen Methode $n = 4{,}08$, $n\varkappa = 1{,}73$ für Na-Licht. Aus der Widerstandsmessung von O. Reichenheim[5]) an demselben Material berechnet sich $n\varkappa = 1{,}54$, was damit einigermaßen übereinstimmt.

Das Reflexionsvermögen des Tellur ist von W. W. Coblentz[6]) an zwei verschiedenen Tellurflächen bestimmt worden. Kathodisch niedergeschlagenes metallisches Tellur zeigt bei 1 μ 48, bei 2 μ 52, bei 4 μ 56, bei 5 μ 59, bei 6 μ 63, bei 7 μ 68, bei 8 μ 72 und bei 9 μ 77 Proz.

Der Quotient Halleffekt durch Widerstand gibt bei schwach para- und diamagnetischen Substanzen ein direktes Maß für den Quotient freie Weglänge durch kinetische Energie der Elektronen. Darnach müßte, da $\frac{R}{w}$ bei variablen Leitern zwei bis fünfmal größer ist als bei den Edelmetallen, und innere magnetische Felder z. T. nicht in Betracht kommen, die Weglänge etwas größer oder die kinetische Energie kleiner als in den Edelmetallen sein. Die S. 134 erwähnte Konstanz der Durchlässigkeit weist für variable Leiter auf eine etwas kleinere

---

1) Vgl. Zitat S. 136 Anm. 2.
2) W. W. Coblentz, Bull. Bureau Standards **2**, 477, 1907 (Nr. 45).
3) Vgl. Ann. d. Phys. 1914.
4) P. Drude, Wied. Ann. **36**, 549, 1889.
5) O. Reichenheim, loc. cit. S. 118 Anm. 1.
6) W. W. Coblentz, Bull. Bureau Standards **7**, 215, 1911 (Nr. 152).

Weglänge hin, wenn man die bisher entwickelten Theorien[1]) zugrunde legt. Doch sind diese aus folgenden Gründen noch nicht vollständig: in einem festen Körper mit bestimmter Konfiguration von Atomen, deren Abstand vergleichbar mit der Wirkungssphäre für Elektronen ist, kann man nicht in derselben Weise wie bei Gasen von mittleren Weglängen und einer nach einfachen Wahrscheinlichkeitsgesetzen erfolgenden Verteilung der verschiedenen wirklich vorhandenen Weglängen sprechen. Vielmehr werden bestimmte Werte auch im Raumgitter eines regulären Systems Häufungen aufweisen. Für kürzere Wellenlängen werden gerade kleine Weglängen sich geltend machen, die in der Leitfähigkeit weniger hervortreten. Hier wie überall in der Elektronentheorie der Metalle ist zu beachten, daß wir wegen des geringen Atomabstandes ohne genauere Kenntnis der Kristall- und Atomstruktur nur angenäherte qualitative Resultate erlangen können; andererseits werden gerade deshalb die elektrischen Erscheinungen in den Leitern uns über diese Struktur Auskunft geben können. Nehmen wir im Sinne der bisherigen metalloptischen Elektronentheorien die Weglänge in variablen Leitern als kleiner an, was angenähert doch richtig sein wird, so folgt, daß $f(T)$ in Silizium und Graphit usw. kleiner als in Metallen sein muß, was bekanntlich dem Gang von c_v entspricht (vgl. S. 109).

7. Spezifische Wärme, Magnetismus.

Ob die freien Elektronen an der spezifischen Wärme der variablen Leiter beteiligt sind, läßt sich noch nicht beantworten. Das hängt mit der Frage zusammen, ob bei Metallen die Überschreitung des Wertes 6 von c_v bei höheren Temperaturen, wie auch neuerdings von M. Corbino, P. White u. a. festgestellt wurde, durch die freien Elektronen oder andere Ursachen bedingt wird. Von variablen Leitern hat O. Richter[2]) Metallverbindungen untersucht. Die spezifische Wärme der Wismut-Zinnlegierungen und Wismut-Bleilegierungen ist gerade für den Prozentgehalt, der einer Verbindung entspricht, höher, als sie sich aus der Mischungsregel berechnet. Die Leitfähigkeit ist aber bekanntlich für diese geringer, der Halleffekt größer und demnach die

---

1) Daß auch in der neuesten und vollkommensten Theorie von Enskog, Ann. d. Phys. **38**, 731, 1912, die Weglänge und Elektronenzahl nicht mit der auf andere Art berechneten stimmt, liegt, glaube ich, schon daran, daß die Absorptionskurve nicht so genau bestimmt ist, daß die beiden Größen einwandsfrei berechnet werden können.

2) O. Richter, Ann. d. Phys. **42**, 779, 1913.

Elektronenzahl kleiner. Also müßte für Verbindungen von Metallen, wie O. Richter ausführt, die spezifische Wärme kleiner sein, als die Mischungsregel angibt. Da sie aber aus anderen Ursachen, Bildung von Molekularkomplexen usw. von vornherein größer gefunden wird, so läßt sich noch kein sicherer Schluß auf den Einfluß der Elektronen ziehen. Nur wenn die Kurve als gerade Linie genau der Mischungsregel entsprochen hätte, wäre diese Auffassung und damit der Anteil der Elektronen an der spez. Wärme sehr unwahrscheinlich gewesen.

Die spez. Wärme c_v selbst und ihre Temperaturabhängigkeit gehört nicht in diesen Bericht; denn wie die Untersuchungen von Nernst und von Lindemann, die Theorien von Einstein, Debye, Born und v. Kármán ergeben haben, wird c_v durch die elastischen Eigenschaften und die Ionenschwingungen im Ultrarot bestimmt. Der Gang der spez. Wärme der variablen Leiter Silizium, Bor, Graphit ist schon seit längerer Zeit und dann auch durch die neuen Untersuchungen gut bekannt. Charakteristisch ist für sie ein ziemlich hoher Wert von $\beta\nu$, aber die Darstellung durch eine einfache Formel ist wohl nur für Diamant gelungen.

Die magnetischen Eigenschaften der variablen Leiter sind ebenfalls gut studiert; man findet die neuesten numerischen Daten für die Leiterelemente in den im Laboratorium von J. H. G. du Bois angestellten Untersuchungen von M. Owen[1]) und K. Honda[2]); sie weisen keine besonderen Eigentümlichkeiten auf.

Von den Verbindungen sind besonders die ferromagnetischen interessant. P. Weiss[3]) hat Magnetit und Magnetkies, J. Kunz[4]) Hämatit genau untersucht. Ihre für die Magnetonentheorie bedeutungsvollen Ergebnisse lassen sich vorläufig zur Elektronentheorie noch nicht in Beziehung setzen. Alle ferromagnetischen Substanzen sind mehr oder minder gute Leiter der Elektrizität, weil in ihnen das Atom seine dem Element eigentümlichen magnetischen und elektrischen Eigenschaften, die ihm in Verbindung mit stärker elektronegativen Elementen verloren gehen, beibehalten hat.

Wir wollen hier nur kurz die praktische Verwertung der variablen Leiter als Wellen- oder Thermodetektoren streifen. Meist wird eine Kombination eines Metalls und eines variablen Leiters verwandt, wo-

---

1) M. Owen, Ann. d. Phys. **37**, 657, 1912.
2) K. Honda, Ann. d. Phys. **32**, 1027, 1910.
3) P. Weiss, J. de Phys. (3) **5**, 435, 1896; (4) **4**, 469, 1905.
4) J. Kunz, N. J. f. Min. **1**, 62, 1907.

bei das Metall in feiner Spitze den variablen Leiter berührt. Doch sind auch zwei metallische Leiter wie Tantal und Quecksilber nach L. H. Walter brauchbar. Als Ursache werden thermoelektrische Kräfte, bisweilen auch unipolare Leitung[1]) angesehen. Auffallend ist jedoch, daß Pierce sehr schlechte Leiter, so Titandioxyd, Karborundum und Korund verwenden konnte. Falls er die reinen Materialien, die isolieren, verwendete, so müssen es die Eigenschaften eines Dielektrikums von hoher Dielektrizitätskonstante sein, die Gleichrichtung bewirken.

1) Vgl. eine weitere mögliche Ursache bei P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 471, 1910.

(Eingegangen 29. November 1913.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

N. Campbell, A special case of gaseous conduction. Phil. Mag. **26**, 912 bis 924, 1913.

K. T. Compton and **O. W. Richardson,** The photoelectric effect. II. Phil. Mag. **26**, 549–567, 1913.

H. L. Cooke and **O. W. Richardson,** The absorption of heat produced by the emission of ions from hot bodies. II. Phil. Mag. **26**, 472–476, 1913.

B. Davis, Eine Theorie der Stoßionisation und die Form der Funktion $\frac{\alpha}{p} = f\left(\frac{X}{p}\right)$. Ann. d. Phys. **42**, 807–814, 1913.

P. Debye u. **A. Sommerfeld,** Theorie des lichtelektrischen Effektes vom Standpunkt des Wirkungsquantums. Ann. d. Phys. **41**, 873–930, 1913.

B. A. Dima, Sur l'effet photo-électrique des composés metalliques. C. R. **157**, 590–593, 1913.

J. Elster u. **H. Geitel,** Die Proportionalität von Lichtstärke und Photostrom an Alkalimetallzellen. Phys. Zeitschr. **14**, 741–752, 1913.

J. Franck u. **G. Hertz,** Über einen Zusammenhang zwischen Stoßionisation und Elektronenaffinität. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 929–934, 1913.

A. Gehrts, Die Ursache der Elektronenemission von Oxydkathoden. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1047–1056, 1913.

W. Gerlach u. **E. Meyer,** Über die Auslösung von Spitzenentladungen durch ultraviolettes Licht. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1037–1046, 1913.

H. Greinacher, Über den Einfluß der Glimmentladung auf den lichtelektrischen Effekt. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 797–808, 1913.

G. Jaffé, Zur Theorie der Ionisation in Kolonnen. Ann. d. Phys. **42**, 303–344, 1913.

A. Joffé, Beobachtungen über den photoelektrischen Elementareffekt. Münch. Ber. **1913**, 19–37.

R. D. Kleeman, The unstable nature of the ion in a gas. Proc. Cambr. Soc. **17**, 263–279, 1913.

R. Lehnhardt, Über Ionenadsorption an fallenden Tropfen und Stahlkugeln. Ann. d. Phys. **42**, 45—66, 1913.

J. C. Mc Lennan and **D. A. Keys,** On the electrical conductivity imparted to liquid air by alpha rays. Phil. Mag. **26**, 876—894, 1913.

M. La Rosa e **V. Cavallaro,** Ricerche di fotoelettricità sopra alcuni liquidi. Perdita apparente di elettricità positiva provocata dai raggi ultravioletti. Cim. **6**, 39—47, 1913.

R. A. Millikan, On the elementary electrical charge and the Avogadro constant. Phys. Rev. **2**, 109—143, 1913.

R. A. Millikan, Über die elektrische Elementarladung und die Avogadrosche Konstante. Phys. Zeitschr. **14**, 796—812, 1913.

G. Paech, Über die Abhängigkeit der Lichtelektrizität der Metalle vom Gas. 36 S. Diss. Dresden 1913.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Über den Einfluß des Sauerstoffs auf den selektiven Photoeffekt des Kaliums. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 625 bis 636, 1913.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Über die langwellige Grenze des normalen Photoeffektes. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 637—644, 1913.

J. N. Pring, The origin of thermal ionisation from carbon. Proc. Roy. Soc. **89**, 344—360, 1913.

P. Pringsheim, Über die Beobachtung lichtelektrischer Schwankungen mit Hilfe empfindlicher Spitzen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 705—709, 1913.

J. J. Rey, Über die spontane Ionisierung der Luft im geschlossenen Gefäß. Le Rad. **10**, 137—141, 1913.

O. W. Richardson, The emission of electrons from tungsten at high temperatures: an experimental proof that the electric current in metals is carried by electrons. Science **38**, 57—61, 1913. Phil. Mag. **26**, 345 bis 350, 1913.

O. W. Richardson, Die Emission von Elektronen seitens des Wolframs bei hohen Temperaturen; ein experimenteller Beweis dafür, daß der elektrische Strom in Metallen von Elektronen getragen wird. Phys. Zeitschr. **14**, 793—796, 1913.

O. W. Richardson, The ions from hot salts. Phil. Mag. **26**, 452—472, 1913.

G. C. Schmidt, Über die Elektrizitätsleitung in Salzdämpfen. Ann. d. Phys. **41**, 673—708, 1913.

R. Seeliger, Einige allgemeine Bemerkungen zur Theorie der Stoßionisation. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 431—445, 1913.

Ch. Sheard and **D. A. Woodburg,** On temperature and surface conditions which affect the positive ionization from heated platinum. Phys. Rev. **2**, 288—298, 1913.

J. Stark, Über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Ionisierung. Notiz zu Abhandlungen des Herrn M. Volmer und des Herrn W. E. Pauli. Ann. d. Phys. **41**, 728—738, 1913.

J. Stark, Elektronenaffinität bei der Stoßionisierung von Atomen in chemischen Verbindungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 809—812, 1913.

O. Stuhlmann jr. and **K. T. Compton,** The photoelectric properties and contact resistances of thin cathode films. Phys. Rev. **2**, 199—210, 1913.

O. Stuhlmann jr. and **K. T. Compton,** The photoelectric properties and contact resistances of thin cathode films. II. Phys. Rev. **2**, 327—328, 1913.

T. S. Taylor, The range and ionisation of the alpha particle in simple gases. Phil. Mag. **26**, 402—410, 1913.

M. Volmer, Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn J. Stark „Über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Ionisierung". Ann. d. Phys. **42**, 485—486, 1913.

A. Wehnelt u. **E. Liebreich,** Über die Energie der Elektronenemission glühender Körper. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1057—1062, 1913.

E. M. Wellisch and **J. W. Woodrow,** Experiments on columnar ionization. Phil. Mag. **26**, 511—528, 1913.

E. Wertheimer, Messung der Stromkurve in Luft bei Ionisierung durch β- und γ-Strahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 711—717, 1913.

W. Wilson, The quantum theory of energy and the emission of electricity from hot bodies. Proc. Phys. Soc. London **25**, 331—335, 1913.

J. W. Woodrow, Note on potential attained by photoelectric cells in darkness. Phys. Rev. **2**, 198, 1913.

S. W. Young and **L. W. Pingree,** The effect of light on the electrical charge of suspended particles. Journ. phys. chem. **17**, 657—674, 1913.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

A. Anderson, On electric currents through air films. Phil. Mag. **26**, 351 bis 353, 1913.

J. B. Boon, On the effect of pressure on the electric wind from a discharging point. Phil. Mag. **26**, 694—701, 1913.

W. G. Cady, Rotations in the iron arc. Phys. Rev. **2**, 249—269, 1913.

G. Claude, Influence du diamètre sur la différence de potentiel aux bornes des tubes luminescents au néon. C. R. **157**, 432—435, 1913.

W. G. Duffield, The deposit upon the poles of metallic arcs. Phil. Mag. **26**, 333-345, 1913.

K. Fischer, Hysteresis in Geißlerröhren. Phys. Zeitschr. **14**, 703—710, 1913.

B. Hodgson and **P. A. Mainstone,** Heating effects at the cathode in vacuum tubes. Phil. Mag. **26**, 411—422, 1913.

F. Horton, Low potential discharges in high vacua. Phil. Mag. **26**, 902 bis 905, 1913.

H. Kost, Die geschichtete positive Säule im transversalen Magnetfeld. 73 S. Diss. Göttingen 1913.

R. W. Lawson, Okkludierte Gase in Geißlerröhren. Phys. Zeitschr. **14**, 938—941, 1913.

L. T. More and **S. J. Mauchly,** On the action of a magnetic field upon the electric discharge through gases. Phil. Mag. **26**, 252—267, 1913.

A. W. Porter and **W. B. Haines,** Spark photographs at high pressures. Journ. Röntgen Soc. **9**, 17—21, 1913.

E. H. Riesenfeld, Stille elektrische Entladung in Gasen bei Atmosphärendruck. Ber. d. naturf. Ges. Freiburg i. Br. **20**, XIII—XXI, 1913.

A. Righi, Nuove ricerche sulle rotazioni ionomagnetiche. Cim. **6**, 5—38, 1913.

A. Righi, Neue Untersuchungen über die ionomagnetischen Drehungen. Phys. Zeitschr. **14**, 688—703, 1913.

A. Righi, Über die magnetische Trennung der Ionen, die in einem verdünnten Gas vom Funken emittiert werden. Le Rad. **10**, 134—136, 1913.

A. Righi, Nuove esperienze sull' anodo virtuale nei tubi a raggi magnetici. Lincei Rend. **22**, 256—263, 1913.

A. Righi, New experiments on the virtual anode in the tubes for magnetic rays. Phil. Mag. **26**, 848—857, 1913.

V. Schaffers, La conduction électrique dans champs cylindriques sous la pression atmosphérique. C. R. **157**, 203—206, 1913.

V. Schaffers, Die Glimmentladung in zylindrischen Feldern bei Atmosphärendruck. Phys. Zeitschr. **14**, 981—988, 1913.

R. Seeliger, Über elektrische Doppelschichten auf Metalloberflächen im Vakuum. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 950—952, 1912.

O. W. Silvey, Untersuchung einer Spitzenentladung im magnetischen und im elektrostatischen Felde. Phys. Zeitschr. **14**, 816—823, 1913.

H. Sirk, Ein Druckgefälle im Glimmstrom bei Einwirkung eines transversalen Magnetfeldes. Wien. Ber. **122**, 417—475, 1913.

R. J. Strutt, A peculiar form of low potential discharge in the highest vacua. Proc. Roy. Soc. **89**, 68—74, 1913.

R. J. Strutt, Note on electric discharge phenomena in rotating silica bulbs. Proc. Roy. Soc. **89**, 340—344, 1913.

A. Szarvassi, Zur Elektrodynamik der Bogen- und Funkenentladung. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 941—945, 1913.

E. Taege, Der Einfluß von Gas und Elektrodenmaterial bei kurzen Metallfunkenstrecken. Phys. Zeitschr. **14**, 1041—1042, 1913.

J. S. Townsend, Low potential discharges in high vacua. Phil. Mag. **26**, 730—732, 1913.

R. Wachsmuth u. **B. Winawer,** Die elektrodenlose Ringentladung. Ann. d. Phys. **42**, 585—613, 1913.

3. Elektrische Strahlen.

H. A. Bumstead, On the velocities of delta rays. Phil. Mag. **26**, 233 bis 251, 1913.

N. R. Campbell, Note on the velocity of δ-rays. Phil. Mag. **26**, 774—775, 1913.

J. Danysz, Recherches expérimentales sur les rayons β de la famille du radium. Ann. chim. phys. **30**, 241—320, 1913.

L. Flamm, Zur α-Strahlung dicker Schichten. Phys. Zeitschr. **14**, 812 bis 815, 1913.

J. Franck u. **G. Hertz,** Über Zusammenstöße zwischen langsamen Elektronen und Gasmolekülen. II. Verh. d. D. Phys. Ges. 613—620, 1913.

E. Gehrcke u. **O. Reichenheim**, Bemerkung zu einer Mitteilung des Herrn J. Stark. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1063–1064, 1913.

O. Geschöser, Die Erzeugung von Kathodenstrahlen in Luft von Atmosphärendruck. Phys. Zeitschr. **14**, 815–816, 1913.

O. Geschöser, Erwiderung. Phys. Zeitschr. **14**, 1001, 1913.

R. Girard, Untersuchung einer Methode zur Bestimmung der Zahl der Ionen, die von einem α-Teilchen des Poloniums längs seiner Reichweite in Luft erzeugt werden. Le Rad. **10**, 195–198, 1913.

A. N. Goldsmith, The transmission of canal rays through thin partitions. Phys. Rev. **2**, 16–28, 1913.

J. A. Gray, Notes on β- and γ-rays. Phil. Mag. **26**, 540–544, 1913.

F. Hauser, Die Deltastrahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 445–466, 1913.

Ch. T. Knipp, On the beaded character of the cathode ray line as revealed by instantaneous photographs taken at short range. Phys. Rev. **2**, 39–48, 1913.

P. Lenard, Kinetische Theorie der positiven Strahlen. Heidelb. Akad. 1913, 4. Abh. 16 S.

F. Mayer, Über die zur Auslösung sekundärer Strahlen notwendige niedrigste Primärgeschwindigkeit. Heidelb. Akad. 1913, 15. Abh.

F. Mayer, Über die Zerstreuung der α-Strahlen. Ann. d. Phys. **41**, 931 bis 970, 1913.

J. B. Nathanson, A determination of e/m and v by the measurement of a helix of Wehnelt cathode rays. Phys. Rev. **2**, 307–313, 1913.

O. Reichenheim, Über den normalen Anodenfall und die Entstehung der Anodenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 658–668, 1913.

E. Rutherford and **H. Robinson**, The analysis of the β-rays from radium B and radium C. Phil. Mag. **26**, 717–729, 1913.

E. Rutherford and **J. M. Nuttall**, Scattering of α-particles by gases. Phil. Mag. **26**, 611–623, 1913.

C. Schaefer, Die träge Masse schnell bewegter Elektronen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 935–938, 1913.

J. Stark, G. Wendt, H. Kirschbaum u. **R. Künzer**, Ein- und mehrwertige Linien des Aluminiums, Argons und Quecksilbers in den Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **42**, 241–302, 1913.

J. Stark u. **H. Kirschbaum**, Ein-, zwei- und dreiwertige Linien des Argons in den Kanalstrahlen. Münch. Ber. **1913**, 331–353.

J. Stark, Elektronenaffinität bei der Stoßionisierung von Atomen in chemischen Verbindungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 809–812, 1913.

J. Stark, Über den spektralanalytischen Nachweis von Molekülkanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 813–820, 1913.

J. Stark, Elektronisierung und Ionisierung von Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 768–770, 1913.

J. Stark, G. Wendt u. **H. Kirschbaum**, Bogen- und Funkenlinien des Sauerstoffs in den Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 770–779, 1913.

J. Stark, Serienlinien des Sauerstoffs in den Kanalstrahlen. Notiz zu einer Mitteilung des Herrn Wilsar. Phys. Zeitschr. **14**, 779–780, 1913.

J. Stark, Beobachtungen über die Emission ruhender Serienlinien durch Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **42**, 163—180, 1913.

J. Stark, Über Reflexion von Kanalstrahlen. Notiz zu einer Mitteilung des Herrn E. Wagner. Ann. d. Phys. **42**, 231—237, 1913.

J. Stark, Vergleich der Resultate der elektromagnetischen und der spektralen Analyse der Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 961—965, 1913.

J. Stark, Über die mehrfache positive Ladung chemischer Atome. Phys. Zeitschr. **14**, 965—969, 1913.

H. Starke, Über Absorptionsmessungen an β-Strahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 1037—1038, 1913.

J. J. Thomson, Rays of positive electricity. Proc. Roy. Soc. **89**, 1—20, 1913.

E. Wagner u. **J. Kutschewsky,** Über „Feldkanalstrahlen". Ann. d. Phys. **42**, 665—672, 1913.

B. Walter, Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn O. Geschöser: Die Erzeugung von Kathodenstrahlen in Luft von Atmosphärendruck. Phys. Zeitschr. **14**, 1001, 1913.

A. Wehnelt, Über Goldsteins „unsichtbare" Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **41**, 739—750, 1913.

R. Whiddington, Note on the absorption of cathode rays by metallic sheets. Proc. Cambr. Soc. **17**, 280-281, 1913.

A. B. Wood, The range of the recoil atoms from thorium *C* and actinium *C*. Phil. Mag. **26**, 586—590, 1913.

4. Die Ionen in Metallen.

L. Athanasiu, Über das elektrische Leitvermögen von Metalloxydgemischen und ihre Verwendung bei hüttenmännischen Prozessen zur Erzeugung hoher Temperaturen. 46 S. Diss. Techn. Hochschule Berlin 1913.

B. Beckman, Measurements on resistance of a pyrite at low temperatures, down to the melting point of hydrogen. Proc. Amsterdam **15**, 1384 bis 1386, 1913.

U. Bordoni, Sull' andamento delle proprietà elettriche dell' acciaio temperato in funzione del grado di rinvenimento. Cim. **6**, 412—436, 1913.

W. Broniewski, Sur la thermoélectricité des aciers. C. R. **156**, 1983 bis 1985, 1913.

F. C. Brown, The action of mercury vapor on selenium. Phys. Rev. **2**, 153—160, 1913.

P. Cermak, Zur Demonstration des Peltiereffektes bei hohen Temperaturen. Verh. d. D. Phys. Ges, **15**, 1163—1164, 1913.

G. Gehlhoff u. **F. Neumeier,** Über die thermischen und elektrischen Eigenschaften der Wismut-Antimon-Legierungen zwischen —190° und 100° C. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 876—896, 1913.

G. Gehlhoff u. **F. Neumeier,** Beiträge zur Kenntnis der thermischen und elektrischen Eigenschaften von gepreßten Pulvern aus Antimon, Wismut und Bleiglanz. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1069—1081, 1913.

L. Hackspill et **W. Broniewski,** Sur les propriétés électriques des métaux

alcalins du rhodium et de l'iridium. Ann. chim. phys. **29**, 455—471, 1913.

J. W. Hornbeck, Thermal and electrical conductivities of the alkali metals. Phys. Rev. **2**, 217—240, 1913.

W. H. Keesom, On the theory of free electrons in metals. Proc. Amsterdam **16**, 236—245, 1913.

W. H. Keesom, Zur Theorie der freien Elemente in Metallen. Phys. Zeitschr. **14**, 670—675, 1913.

H. A. Lorentz, Anwendung der kinetischen Theorien auf Elektronenbewegung. Gött. Nachr. **1913**, 152—156.

E. F. Northrup and **V. A. Suydam,** Resistivity of a few metals through a wide range of temperature. Journ. Franklin Inst. **175**, 153—161, 1913.

H. K. Onnes, Further experiments with liquid helium. On the electrical resistance of pure metals etc. VII. The potential difference necessary for the electric current through mercury below 4,19° K. Proc. Amsterdam **15**, 1406—1430, 1913; **16**, 113—124, 1913.

T. Otashiro, Number of free electrons in non-magnetic metals. Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc. **7**, 118—123, 1913.

H. Zahn, Über die elektronentheoretische Auffassung der thermomagnetischen Effekte. Phys. Zeitschr. **14**, 926—928, 1913.

5. Ionisation in Elektrolyten.

G. Boizard, Sur la loi d'addivité de Kohlrausch. Journ. de phys. **3** 701—705, 1913.

L. Bruner u. **A. Galecki,** Über die Elektronenchemie der Halogene (Chlor, Brom, Jod, Chorjod, Bromjod und Jodtrichlorid in Nitrobenzol. Zeitschr. f. phys. Chem. **84**, 513—557, 557, 1913.

L. Bruner u. **J. Sahbill,** Über die Faktoren der Schwankungen der elektrischen Leitfähigkeit von nitrobenzolischen Bromlösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **84**, 558—569, 1913.

L. Bruner u. **E. Bekier,** Über die elektrische Leitfähigkeit und Elektrolyse von Brom, Jodbromid, Jodchlorid und Jodtrichlorid in flüssigem SO_2. Zeitschr. f. phys. Chem. **84**, 570—584, 1913.

H. P. Cady and **H. A. Lichtenwalter,** Chemical reactions and electrical conductivity of non-aqueous solutions. Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1434—1440, 1913.

A. Campbell, Note on the resistivities of glass and fused silica at high temperatures. Proc. Phys. Soc. London **25**, 336—337, 1913.

N. Dhar u. **D. N. Bhattacharyya,** Leitvermögen verdünnter Lösungen einiger Natriumsalze in Äthylalkohol. Zeitschr. f. anorg. Chem. **82**, 357—360, 1913.

N. Dhar, Ungenauigkeit eines Kupfervoltameters. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 746—748, 1913.

N. Dhar, Das Volumen, welches Ionen in Lösungen einnehmen. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 748—753, 1913.

C. Drucker, Das Dissoziationsschema ternärer Elektrolyte. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 797—808, 1913.

Ch. A. Kraus and **W. C. Bray,** A general relation between the concentration and the conductance of ionized substances in various solvents. Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1315—1434, 1913.

J. S. Laird and **G. A. Hulett,** Inclusions of electrolytic silver and their effect on the electrochemical equivalent of silver. Trans. Amer. Electroch. Soc. **22**, 345—365, 1912.

J. S. Laird and **G. A. Hulett,** Electrochemical equivalent of cadmium. Trans. Amer. Electroch. Soc. **22**, 385—393, 1913.

St. J. Lloyd, Electrical conductivity of solutions of molybdenum pentachloride. Journ. phys. chem. **17**, 592—595, 1913.

P. Th. Muller et **R. Romann,** Sur la dissociation des bons electrolytes et la loi des masses. C. R. **157**, 400—403, 1913.

A. E. Oxley, The Hall effect in liquid electrolytes. Proc. Roy. Soc. **88**, 588—604, 1913.

W. A. Plotnikow u. **W. E. Rokotjan,** Über das Leitvermögen der Lösungen von Jod in Brom. Zeitschr. f. phys. Chem. **84**, 365—370, 1913.

P. Ch. Rây, R. De and **N. Dhar,** Equivalent conductivities of sodium hyponitrite, calciumnitrite and hyponitrous acid. Journ. chem. soc. **103**, 1562—1564, 1913.

W. Ruthenberg, Beziehung zwischen Dichte und elektrischem Leitvermögen in methylalkoholischen Salzlösungen. 37 S. Diss. Rostock 1913.

A. Sachanov, Über die elektrische Leitfähigkeit konzentrierter wässeriger Lösungen. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 588—589, 1913.

E. J. Schaeffer and **H. C. Jones,** Conductivity, dissociation and temperature coefficients of conductivity of salts, as conditioned by temperature, dilution, hydration and hydrolysis. Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 207—253, 1913.

L. Tschugaeff u. **A. Kobljanski,** Über die elektrische Leitfähigkeit einiger Platinverbindungen organischer Disulfide. Zeitschr. f. anorg. Chem. **83**, 8—26, 1913.

A. Ungerer, Über das Leitvermögen sehr dünner Flüssigkeitsschichten. Phys. Zeitschr. **14**, 685—688, 1913.

P. Walden, Neue Materialien über den Zusammenhang zwischen den Grenzwerten der Molarleitfähigkeit und der inneren Reibung in nichtwässerigen und wässerigen Lösungen. Bull. Petersburg **1913**, 559—582.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

J. N. Brönsted, Die thermische Berechnung elektromotorischer Kräfte. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 754—757, 1913.

H. C. Burbidge, The thermal coefficient of contact electromotive force. Phys. Rev. **2**, 183—197, 1913.

E. Cohen and **G. de Bruin,** The influence of pressure on the E M F of the lead accumulator. Proc. Amsterdam **16**, 161—164, 1913.

H. Conrad, Über die Natur des Voltaeffekts. Wien. Ber. **122**, 35—43, 1913.

H. Haga et **J. Boerema,** La force électromotrice de l'élément normal Weston. Arch. Néerl. **3**, 324—365, 1913.

A. E. Hennings, A critique and a study on the nature of the Volta effect. Phys. Rev. **2**, 1—15, 1913.

P. Kandidow, Über den Einfluß der Temperatur auf die kapillarelektrischen Erscheinungen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, phys. T., 207—209, 1913.

F. Krüger u. **H. Krumreich,** Über die Gestalt der idealen Elektrokapillarkurve. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 617—622, 1913.

H. Krumreich, Experimentelle Bestimmung der Tropfelektrodenpotentiale in Wasser-Alkoholgemischen. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 622—636, 1913.

G. W. Moffit, A study of some changes in the air-liquid contact potential difference. Phys. Rev. **2**, 95—108, 1913.

F. Paneth u. **G. v. Hevesy,** Über die elektrochemische Vertretbarkeit von Radioelementen. Wien. Ber. **122**, 1037—1047, 1913.

L. Riéty, Recherche sur la force électromotrice produite par l'écoulement des solutions d'électrolytes dans les tubes capillaires et sur la différence de potentiel au contact du verre électrolyte. 61 p. Thèse. Paris 1913. Ann. chim. phys. **30**, 5—63, 1913.

E. Sarasin et **Th. Tommasina,** Sur une nouvelle étude de l'effet Volta, faite à l'aide de la radioactivité induite. C. R. **156**, 1968—1970, 1913.

E. Wilke, Über eine neue Wasserstoffelektrode und ihre Verwendbarkeit. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 857, 1913.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

H. Bateman, Corpuscular radiation. Phil. Mag. **26**, 579—585, 1913.

R. Birkeland, Sur les trajectoires d'une particule matérielle électrisée dans un champ magnétique. Arch. phys. et nat. **36**, 197—215, 1913.

N. Bohr, On the constitution of atoms and molecules. Part. II. Systems containing only a single nucleus. Phil. Mag. **26**, 476—502, 1913.

N. Bohr, On the constitution of atoms and molecules. Part. III. Systems containing several nuclei. Phil. Mag. **26**, 857—875, 1913.

P. Debye u. **A. Sommerfeld,** Theorie des lichtelektrischen Effektes vom Standpunkt des Wirkungsquantums. Ann. d. Phys. **41**, 873—930, 1913.

A. W. Goodspeed, The relation of matter to electricity. Journ. Franklin Inst. **176**, 303—318, 1913.

A. Korn, Das Elektron als pulsierendes Teilchen mit konstantem Pulsationsquantum. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 924—928, 1913.

P. Langevin, L'inertie de l'énergie et ses conséquences. Journ. de phys. **3**, 553—591, 1913.

R. A. Millikan, Über die elektrische Elementarladung und die Avogadrosche Konstante. Phys. Zeitschr. **14**, 796—812, 1913.

R. A. Millikan, On the elementary electrical charge and the Avogadro constant. Phys. Rev. **2**, 109—143, 1913.

C. Schaefer, Die träge Masse schnell bewegter Elektronen. Nach Versuchen von Günther Neumann. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 935 bis 938, 1913.

C. Schaefer u. **H. Stallwitz,** Untersuchungen über ein zweidimensionales Dispersionsproblem. Berl. Ber. **1918**, 674—685.

C. Schaefer, Über ein zweidimensionales Dispersions- und Absorptionsproblem. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 939—940, 1913.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

W. Arkadiew, Die ferromagnetischen Eigenschaften der Metalle als Funktion der Wellenlänge. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, phys. T., 103—108, 1913.

W. Arkadiew, Eine Theorie des elektromagnetischen Feldes in den ferromagnetischen Metallen. Phys. Zeitschr. **14**, 928—934, 1913.

A. R. Colley, Zur Frage über elektrische Dispersion in Benzol, Toluol und Petroleum. (Bemerkung zu der gleichnamigen Abhandlung des Herrn Linnitschenko.) Phys. Zeitschr. **14**, 898—903, 1913.

P. Debije, Zur Theorie der normalen Dispersion im Gebiete der langwelligen elektrischen Strahlung. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 777—793, 1913.

R. Gans, Die Koerzitivkraft des Nickels in ihrer Temperaturabhängigkeit. Phys. Zeitschr. **14**, 831, 1913.

G. Goldberg, Die magnetischen Eigenschaften der Legierungen. Elektrot. Zeitschr. **34**, 873—874, 1913.

E. Gumlich u. **W. Steinhaus,** Einfluß von Erschütterungen und Erwärmungen auf die magnetischen Eigenschaften von Eisenblech. Elektrot. Zeitschr. **34**, 1022—1024, 1913.

W. J. de Haas u. **P. Drapier,** Magnetochemische Untersuchungen. Messung der absoluten Suszeptibilität des Wassers. Ann. d. Phys. **42**, 673 bis 684, 1913.

A. Heydweiller, Magnetonen- und Sterenzahlen magnetischer Kationen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 821—825, 1913.

A. Heydweiller, Über den Magnetismus paramagnetischer Salze in Lösung. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1120—1122, 1913.

Hurmuzescu, Magnétostriction. Instabilité moléculaire. Ann. de Jassy **7**, 313—326, 1913.

K. Ihde, Untersuchungen über die Magnetisierbarkeit von Mangan, Mangankupfer und Chrom. Ann. d. Phys. **41**, 829—853, 1913.

S. B. Mc Laren, The magneton and Planck's universal constant. Phil. Mag. **26**, 800, 1913.

G. Lignana, Sulla misura de lavoro d'isteresi magnetica. Atti di Torino **48**, 221—235, 1913.

N. Linnitschenko, Zur Frage der elektrischen Dispersionsstreifen in Benzol

Toluol und Petroleum. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, phys. T., 219—248, 1913.

M. B. Moir, The effect of thermal treatment and the effect of longitudinal strain in inducing a sensitive state in certain magnetic materials. Proc. Edinburgh Soc. **33**, 243—256, 1913.

A. Occhialini u. **E. Bodareu,** Die Dielektrizitätskonstante der Luft bis zu 350 Atmosphären aufwärts. Ann. d. Phys. **42**, 67—93, 1913.

H. K. Onnes and **A. Beckman,** On piezoelectric and pyroelectric properties of quartz at low temperatures down to that of liquid hydrogen. Proc. Amsterdam **15**, 1380—1383, 1913.

H. K. Onnes and **E. Oosterhuis,** On the susceptibility of gaseous oxygen at low temperatures. Proc. Amsterdam **15**, 1404—1406, 1913.

E. Oosterhuis, Die Abweichungen vom Curieschen Gesetz im Zusammenhang mit der Nullpunktsenergie. Phys. Zeitschr. **14**, 862—867, 1913.

A. E. Oxley, The influence of molecular constitution and temperature on magnetic susceptibility. Proc. Cambr. Soc. **17**, 282—283, 1912.

G. Pohrt, Beitrag zur Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten von Dämpfen. Ann. d. Phys. **42**, 569—584, 1913.

E. Riecke, De la pyroélectricité et de la piézoélectricité. Arch. sc. phys. et nat. **36**, 101—112, 216—238, 1913.

H. Rukop, Messungen im elektromagnetischen Spektrum des Wassers mit wenig gedämpften, durch Stoßerregung hervorgebrachten Schwingungen von 65—20 cm Wellenlänge. Ann. d. Phys. **42**, 489—532, 1913.

F. Sanford, Specific inductive capacity and atomic charges. Phys. Rev. **1**, 446—456, 1913.

A. Schidlof et **C. Chamié,** Influence de la rapidité des variations du champ magnétisant sur l'hystérésis alternative. Arch. sc. phys. et nat. **36**, 13—40, 1913.

E. Schreiber, Über die Nachwirkungen bei dielektrischer Erregung. Ann. d. Phys. **41**, 767—811, 1913.

W. F. G. Swann, A case of anomalous conduction in a solid dielectric. Phil. Mag. **26**, 678—693, 1913.

P. Weiss, Sur les champs magnétiques obtenus avec un électro-aimant muni de pièces polaires en ferrocobalt. C. R. **156**, 1970—1972, 1913.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

E. Bauer, Recherches sur le rayonnement. Ann. chim. phys. **29**, 5—69, 244—298, 372—454, 1913.

E. Bauer, Sur la loi du rayonnement noir et la théorie des quanta. Remarques sur un travail de M. J. de Boissoudy. Journ. de phys. **3**, 641—649, 1913.

C. Benedicks, Über die Herleitung von Plancks Energieverteilungsgesetz aus Agglomerationsannahme; einfache Beziehung zwischen Härte und Schwingungszahl. Ann. d. Phys. **42**, 133—162, 1913.

J. Bielecki et **V. Henri,** Étude quantitative de l'absorption des rayons

ultraviolets par quelques acides de la série éthylénique. C. R. **157**, 372—375, 1913.

J. Bielecki u. **V. Henri,** Quantitative Untersuchungen über die Absorption ultravioletter Strahlen durch gesättigte und ungesättigte Säuren der Fettreihe. III. Chem. Ber. **46**, 2596—2607, 1913.

J. de Boissoudy, Sur la loi du rayonnement noir. Réponse á M. E. Bauer. Journ. de phys. **3**, 649—651, 1913.

H. L. Callendar, Note on radiation and specific heat. Phil. Mag. **26**, 787—791, 1913.

C. Chéneveau, Sur les propriétés optiques de l'eau et sa constitution physique. C. R. **156**, 1972—1974, 1913.

H. T. Clarke u. **A. W. Stewart,** Über die ultraviolette Absorption des reinen Azetons oberhalb λ 332 $\mu\mu$. Mit einem Zusatz von J. Stark. Phys. Zeitschr. **14**, 1049—1050, 1913.

W. W. Coblentz, Selective radiation from various substances. IV. Bull. Bureau of Stand. **9**, 81—117, 1913.

H. Crompton and **W. R. Smyth,** The refractivities of acenapthene and its monohalogen derivatives. Journ. Chem. Soc. **103**, 1302—1304, 1913.

C. S. Garrett, The change of colour of metallic haloid solutions. Journ. Chem. Soc. **103**, 1433—1444, 1913.

A. Hantzsch, Über den Einfluß der Konzentration und der verschiedenen farblosen Metallionen auf die Absorption farbiger Salzlösungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **84**, 321—347, 1913.

P. J. Helwig, Zur Planckschen Strahlungsformel. Zeitschr. f. Math. u. Phys. **62**, 156—162, 1913.

E. Henriot, Sur l'équipartition de l'énergie. Bull. de Belg. **1913**, 358—371.

D. Hilbert, Bemerkungen zur Begründung der elementaren Strahlungstheorie. Gött. Nachr. **1913**, 241—253.

P. Joye, Recherches sur les spectres de réflexion de composés du néodyme. Arch. sc. phys. et nat. **36**, 41—58, 113—138, 1913.

W. Kreide, Untersuchungen über die Brechungskoeffizienten einiger flüssiger Kristalle. Phys. Zeitschr. **14**, 979—981, 1913.

F. Kurlbaum u. **S. Valentiner,** Erwiderung an Herrn Gerlach auf die Abhandlung: „Zur Kritik der Strahlungsmessungen. II." Ann. d. Phys. **41**, 1059—1063, 1913.

G. B. Mc Laren, The theory of radiation. Nat. **92**, 165—233, 1913.

H. Ley u. **W. Fischer,** Über die Abhängigkeit der Lichtabsorption einiger Metallsalze von der Art der Bindung. I. Merkurisalze. Zeitschr. f. anorg. Chem. **82**, 329—340, 1913.

G. H. Livens, Über die Veränderlichkeit von Absorptionsspektren. I. Phys. Zeitschr. **14**, 841—844, 1913.

G. H. Livens, On the intrinsic optical rotativity of solutions. Phil. Mag. **26**, 535—539, 1913.

G. H. Livens, Über die Veränderlichkeit von Absorptionsspektren. II. Phys. Zeitschr. **14**, 1050—1052, 1913.

Th. M. Lowry, The rotatory dispersive power of organic compounds.

Part. III. The measurement of magnetic rotatory dispersion. Journ. Chem. Soc. **103**, 1322—1331, 1913.

Massol et Faucon, Absorption des radiations ultraviolettes par quelques matières colorantes organiques en dissolution aqueuse. C. R. **157**, 206 bis 209, 332—333, 1913.

Massol et Faucon, Sur la présence de bandes d'absorption dans le spectre ultraviolet de quelques alcools anormaux de la série grasse. C. R. **157**, 386—388, 1913.

J. W. Nicholson, The theory of radiation. Nat. **92**, 199, 1913.

P. G. Nutting, On the absorption of light in heterogeneous media. Phil. Mag. **26**, 423—426, 1913.

A. Piutti, Lo spettro di assorbimento della santonina bianca e gialla. Lincei Rend. **22**, 192—204, 1913.

E. Pringsheim, Über Herrn Hilberts axiomatische Darstellung der elementaren Strahlungstheorie. Phys. Zeitschr. **14**, 847—850, 1913.

J. E. Purvis, The absorption spectra of various derivatives of aniline, phenol and benzaldehyde. Journ. chem. soc. **103**, 1638—1652, 1913.

Y. Shibata et G. Urbain, Spectrochimie des complexes cobaltiques. C. R. **157**, 593—595, 1913.

J. Stark, Wendepunkt in einer Absorptionsgrenzkurve; langwellige Absorptionsbande des Acetons. Phys. Zeitschr. **14**, 845—847, 1913.

S. Valentiner, Über die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes. II. Ann. d. Phys. **41**, 1056—1058, 1913.

J. D. van der Waals jr., On the law of partition of energy. Proc. Amsterdam **15**, 1355—1359, 1384—1390, 1913.

W. H. Westphal, Die Konstante des Stefanschen Strahlungsgesetzes. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 897—902, 1913.

H. Weyl, Über die Randwertaufgabe der Strahlungstheorie und asymptotische Spektralgesetze. Crelles Journ. **143**, 177—202, 1913.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

Blanchetière, Oxydation et luminescence. C. R. **157**, 118—121, 1913.

J. Donau, Über eine neuartige, durch die Wasserstoffflamme hervorgerufene Lumineszenz an Erdalkalien, besonders Calciumpräparaten, welche Wismut oder Mangan enthalten, sowie über den Nachweis von Spuren der letzteren. Monatsh. f. Chem. **34**, 949—956, 1913.

E. F. Farnau, Luminescence. Journ. phys. chem. **17**, 637—656, 1913.

H. v. Liebig, Über Valenzelektronen, Farbe und Fluoreszenz. Zur Antwort des Herrn J. Stark. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 559—570, 1913.

J. M. Lohr, Color photography of luminescence. Journ. phys. chem. **17**, 675—681, 1913.

J. Stark, Über den Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Ionisierung. Notiz zu Abhandlungen des Herrn M. Volmer und des Herrn W. E. Pauli. Ann. d. Phys. **41**, 728—738, 1913.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

A. Afanassieff u. **D. Roschdestwensky,** Die Woodsche Methode zur Auffindung von Gesetzmäßigkeiten in Spektren. Phys. Zeitschr. **14**, 780 bis 783, 1913.

H. D. Ayres, The refraction of gases at different temperatures and pressures. Phys. Rev. **2**, 161—182, 1913.

E. v. Bahr, Über den Einfluß des Druckes auf die Absorption sehr langwelliger Strahlen in Gasen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 673—677, 1913.

E. v. Bahr, Das Absorptionsspektrum des Wasserdampfes. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 731—737, 1913.

E. v. Bahr, Über die ultrarote Absorption der Gase. (Zweite Mitteilung.) Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1150—1158, 1913.

T. Bialobjeski, Sur l'équilibre thermodynamique d'une sphère gazeuse libre. Krak. Anz. **1918**, 264—290.

F. F. S. Bryson and **J. Logie,** On the constitution of the mercury green line ($\lambda = 5461$ Å. U.). Communicated with an introductory note by Professor A. Gray. Phil. Mag. **26**, 366—375, 1913.

F. Burger u. **J. Koenigsberger,** Zu der Bemerkung von Herrn J. Stark zu unserer Mitteilung über Dämpfe mit Bandenabsorption. Phys. Zeitschr. **14**, 725—726, 1913.

W. Burmeister, Untersuchungen über die ultraroten Absorptionsspektra einiger Gase. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 589—612, 1913.

K. Burns, Sur un deplacement des lignes spectrales de certains métaux produit par la présence d'une autre vapeur métallique. C. R. **156**, 1976—1978, 1913.

K. Burns, Mesures interférentielles de longueurs d'onde dans le spectre du fer. Journ. de phys. **3**, 457—467, 1913.

C. D. Child, Line spectrum from uncharged molecules. Phil. Mag. **26**, 906—911, 1913.

F. Croze, Recherches expérimentales sur les spectres d'émission des gaz usuels. 108 S. Thèse. Paris, Gauthier-Villars, 1913.

W. E. Curtis, A new band spectrum associated with helium. Proc. Roy. Soc. **89**, 146—149. 1913.

F. Diestelmeier, Fluoreszenz der Elemente in der sechsten Gruppe des periodischen Systems. Phys. Zeitschr. **14**, 1000, 1913.

J. M. Eder, Messungen im ultravioletten Funkenspektrum von Metallen nach dem internationalen System (*Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, C, Ca, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Sr, Tl, Zn*). Wien. Ber. **122**, 607—633, 1913.

A. Eucken, Über die Anwendung der Quantentheorie auf das ultrarote Absorptionsspektrum des Wasserdampfes. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1158—1162, 1913.

E. J. Evans, The spectra of helium and hydrogen. Nat. **92**, 5, 1913.

C. Fabry et **H. Buisson,** Sur les étalons de longueur d'onde. Journ. de phys. **3**, 613—622, 1913.

A. Fowler, New series of lines in the spark spectrum of magnesium. Proc. Roy. Soc. **89**, 133—137, 1913.

A. Fowler and **W. H. Reynolds,** Additional triplets and other series lines in the spectrum of magnesium. Proc. Roy. Soc. **89**, 137—145, 1913.

A. Fowler, The spectra of helium and hydrogen. Nat. **92**, 95—96, 231 bis 233, 1913.

A. Fowler, Beobachtungen der Hauptserien und anderer Serien von Linien im Spektrum des Wasserstoffs. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 357—371, 1913.

K. Fredenhagen, Über die Beeinflussung der Absorption des Natriumdampfes durch neutrale Gase. (Berichtigung.) Phys. Zeitschr. **14**, 1047—1049, 1913.

C. Füchtbauer u. **C. Schell,** Methoden zur quantitativen Untersuchung von Absorptionslinien, speziell der Natriumlinien. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 974—981, 1913.

C. Füchtbauer u. **W. Hofmann,** Über Maximalintensität, Dämpfung und wahre Intensitätsverteilung von Absorptionslinien des Cäsiums. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 982—991, 1913.

H. G. Gale and **W. S. Adams,** On the pressure-shift of iron lines. Astrophys. Journ. **87**, 277—295, 1913.

F. Goos, A further contribution toward the establishment of a normal system of wave-lenghts in the arc spectrum of iron. Astrophys. Journ. **38**, 141—157, 1913.

M. Hamy, Sur l'étude des radiations de l'azote. C. R. **157**, 253—257, 1913.

W. M. Hicks, A critical study of spectral series. Part. III. The atomic weight term and its import in the constitution of spectra. Proc. Roy. Soc. **89**, 125—127, 1913. Phil. Trans. **213**, 323—420, 1913.

W. Jevons, Spectroscopic investigations in connection with the active modification of nitrogen. III. Spectra developed by the tetrachlorides of silicon and titanium. Proc. Roy. Soc. **89**, 187—193, 1913.

H. L. P. Jolly, The distribution of energy in the spectra of gases. Phil. Mag. **26**, 801—827, 1913.

H. Kayser, Bericht über den gegenwärtigen Stand der Wellenlängenmessungen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 296—308, 1913.

A. S. King, The variation with temperature of the electric furnace spectrum of iron. Astrophys. Journ. 37, 239—281, 1913.

J. Koch, Über die Dispersion des Lichtes in gasförmigen Körpern innerhalb des ultravioletten Spektrums. Zweite Mitteilung. Arkiv f. Math., Astron. och Fys. **9**, Nr. 6, 1913.

P. P. Koch, Über die Messung der Intensitätsverteilung in Spektrallinien. II. Die Eliminierung des Apparateinflusses und die Bestimmung der wahren Intensitätsverteilung. Ann. d. Phys. **42**, 1—29, 1913.

R. Ladenburg u. **F. Reiche,** Über selektive Absorption. Ann. d. Phys. **42**, 181—209, 1913.

R. Ladenburg u. **F. Reiche,** Sur l'absorption des flammes colorées. C. R. **157**, 279—281, 1913.

R. Ladenburg u. **H. Senftleben,** Über die Absorption in Natrium-Flammen. Die Naturwiss. **1**, 914, 1913.

P. Ludewig, Die elektrischen Bedingungen beim Übergang vom Bogen- zum Funkenspektrum. Ann. d. Phys. **42**, 643—664, 1913.

A. v. Malinowski, Untersuchungen über Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes. Phys. Zeitschr. **14**, 884—887, 1913.

A. B. Manning, Note on the spectrum of the aluminium arc. Astrophys. Journ. **37**, 288—291, 1913.

L. C. Martin, A band spectrum attributed to carbon monosulphide. Proc. Roy. Soc. **89**, 127—132, 1913.

F. Paschen, Bemerkungen zur Arbeit des Herrn K. Wolff. Ann. d. Phys. **42**, 840—842, 1913.

A. H. Pfund, Durch teilweise versilberte Platten erzeugte Interferenzstreifen und Absorptionsspektra im Ultrarot. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 341—356, 1913.

F. S. Phillips, Phosphorescence of mercury vapour after removal of the exciting light. Proc. Roy. Soc. **89**, 39—44, 1913.

B. Reismann, Die Unterschiede der Polspektra verschiedener Elemente im Geißlerrohr. 48 S. Diss. Münster i. W. 1913.

H. Rubens u. O. v. Baeyer, Über den Einfluß der selektiven Absorption des Wasserdampfs auf die Energieverteilung der langwelligen Quecksilberdampfstrahlung. Berl. Ber. **1913**, 802—809.

C. Schaefer, Bemerkung über die Dämpfung der Serienspektralinien. Ann. d. Phys. **41**, 866—870, 1913.

H. Schmidt, Über Emission und Absorption erhitzter Kohlensäure. Ann. d. Phys. **42**, 415—459, 1913.

J. Stark, G. Wendt u. H. Kirschbaum, Bogen- und Funkenlinien des Sauerstoffs in den Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 770—779, 1913.

J. Stark, Serienlinien des Sauerstoffs in den Kanalstrahlen. Notiz zu einer Mitteilung des Herrn Wilsar. Phys. Zeitschr. **14**, 779—780, 1913.

J. Stark, Beobachtungen über die Emission ruhender Serienlinien durch Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **42**, 163—180, 1913.

J. Stark, Zur Diskussion der Seriensysteme des Quecksilbers. Notiz zu den Erläuterungen des Herrn Paschen. Ann. d. Phys. **42**, 238—240, 1913.

J. Stark, Zur Diskussion der Seriensysteme des Quecksilbers; Notiz zu den Erläuterungen des Herrn Paschen. (Berichtigung.) Ann. d. Phys. **42**, 488, 1912.

J. Stark, Über den spektralanalytischen Nachweis von Molekülkanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 813—820, 1913.

J. Stark u. H. Kirschbaum, Ein-, zwei- und dreiwertige Linien des Argons in den Kanalstrahlen. Münch. Ber. **1913**, 331—353.

J. Stark, G. Wendt, H. Kirschbaum u. R. Künzer, Ein- und mehrwertige Linien des Aluminiums, Argons und Quecksilbers in den Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **42**, 241—302, 1913.

W. Streubing, Fluoreszenz der Elemente in der 6. Gruppe des periodischen Systems: Schwefel-, Selen-, Tellurdampf. Phys. Zeitschr. **14**, 887 bis 893, 1913.

E. Symons, Messungen nach I.-A. am Bogenspektrum von Platin. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 277—295, 1913.

B. Thieme, Über einige Beobachtungen beim Nachleuchten. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 794—796, 1913.

H. S. Uhler and **R. A. Patterson,** The arc spectrum of tellurium. Sill. Journ. **36**, 135—140, 1913.

K. Wolff, Untersuchungen im äußersten Ultraviolett. Ann. d. Phys. **42**, 840—842, 1913.

R. W. Wood, The polarization of the light of resonance spectra. Phil. Mag. **26**, 846—848, 1913.

R. W. Wood, Resonance spectra of jodine under high dispersion. Phil. Mag. **26**, 828—846, 1913.

P. Zeeman, Die rote Lithiumlinie und die spektroskopische Atomgewichtsbestimmung. Phys. Zeitschr. **14**, 913—914, 1313.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

R. Fortrat, Phénomène de Zeeman anormal sur le doublet $\lambda = 2853$ du sodium. C. R. **157**, 636—639, 1913.

C. Gutton, Détermination de la durée d'établissement de la biréfringence électrique. Journ. de phys. **3**, 445—449, 1913.

K. Körner, Über die Ritzsche Theorie des Zeemaneffektes. 54 S. Diss. Berlin 1913.

G. H. Livens, On magneto-optical rotativity. Phil. Mag. **26**, 362—366, 1913.

Th. M. Lowry, The rotatory dispersive power of organic compounds. Part. III. The measurement of magnetic rotatory dispersion. Journ. Chem. Soc. **103**, 1322—1331, 1913.

P. Martin, The magneto-optic Kerr-effect in ferromagnetic compounds. IV. Proc. Amsterdam **16**, 318—331, 1913.

H. Nagaoka, T. Takamine. Anomalous Zeeman-effect in the satellites of mercury lines. Nat. **91**, 660—661, 1913.

F. Pockels, Über die Theorie der Doppelbrechung von Flüssigkeiten, die der gleichzeitigen Einwirkung eines elektrischen und eines magnetischen Feldes unterworfen werden. Le Rad. **10**, 152—159, 1913.

L. Roche, Sur la surface des ondes dans la polarisation rotatoire magnétique et dans quelques phénomènes plus généraux. 99 S. Thèse. Paris 1913.

C. F. C. Searle, On the measurement of the Zeeman-effect. Astrophys. Journ. **37**, 282—287, 1913.

C. Snow, The magneto-optical parameters of iron and nickel. Phys. Rev. **2**, 29—38, 1913.

W. Voigt, Über elektrische und magnetische Doppelbrechung. IV. Gött. Nachr. **1913**, 215—220.

W. Voigt, Die anormalen Zeemaneffekte der Spektrallinien vom *D*-Typus. Ann. d. Phys. **42**, 210—230, 1913.

W. Voigt, Einige Bemerkungen über das Verhalten von Spektrallinien mit Trabanten im Magnetfeld. Ann. d. Phys. **42**, 815—824, 1913.

H. R. Woltjer and **P. Zeeman,** Magnetic resolution of spectrum lines and temperature. Proc. Amsterdam **16**, 155—157, 1913.

H. R. Woltjer and **P. Zeeman,** Magnetische Auflösung von Spektrallinien und Temperatur. Phys. Zeitschr. **14**, 914—915, 1913.

18. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

H. Baumhauer, Über die Entwicklung der Kristallflächen im Anschluß an neue Beobachtungen am Bianit. (Nebst Bemerkungen zu den Versuchen von Laue, Friedrich und Knipping.) Zeitschr. f. Krist. **52**, 580—591, 1913.

R. T. Beatty, The energy of Röntgen-rays. Proc. Roy. Soc. **89**, 314 bis 327, 1913.

C. G. Bedreag, Électrisation par les rayons X. C. R. **157**, 39—41, 1913.

W. H. Bragg, The reflection of X-rays by crystals. II. Proc. Roy. Soc. **89**, 246—248, 1913.

W. H. Bragg and **W. L. Bragg,** The structure of the diamond. Proc. Roy. Soc. **89**, 277—291, 1913.

W. L. Bragg, The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. Proc. Roy. Soc. **89**, 248—277, 1913.

M. de Broglie, Über die Streifen der Diffraktionsmaxima in den Interferenzdiagrammen der Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 994—995, 1913.

P. W. Burbidge, The fluctuation in the ionisation due to γ-rays. Proc. Roy. Soc. **89**, 45—57, 1913.

W. F. D. Chambers, J. G. Rankin, The structure of X-radiation. Nat. **91**, 636, 1913.

P. Debije, Über den Einfluß der Wärmebewegung auf die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 678 bis 689, 1913.

P. Debije, Über die Intensitätsverteilung in den mit Röntgenstrahlen erzeugten Interferenzbildern. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 738—752, 1913.

P. Debije, Spektrale Zerlegung der Röntgenstrahlung mittels Reflexion und Wärmebewegung. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 857—875, 1913.

P. P. Ewald, Bemerkung zu der Arbeit von M. Laue: Die dreizähligen symmetrischen Röntgenstrahlaufnahmen an regulären Kristallen. Phys. Zeitschr. **14**, 1038—1040, 1913.

W. Friedrich, P. Knipping u. **M. Laue,** Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **41**, 971—988, 1913.

F. R. Gorton, An anomalous effect of Röntgen rays. Science **38**, 547 bis 548, 1913.

R. C. Gowdy, Absorption des rayons Röntgen homogènes par les gaz et les vapeurs. Journ. de phys. **3**, 622—629, 1913.

J. A. Gray, Notes on β- and γ-rays. Phil. Mag. **26**, 540—544, 1913.

J. A. Gray, The scattering and absorption of the γ-rays of radium. Phil. Mag. **26**, 611—623, 1913.

E. Hupka, Die Streifungen im Interferenzbild der Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 995—996, 1913.

H. B. Keene, On the transmission of X-rays through metals. Nat. **91**, 607, 1913.

H. B. Keene, Über den Durchgang der Röntgenstrahlen durch Metalle. Phys. Zeitschr. **14**, 903—904, 1913.

H. B. Keene, On the transmission of X-rays through metals. Phil. Mag. **26**, 712—717, 1913.

P. Knipping, Durchgang von Röntgenstrahlen durch Metalle. Bemerkung zur Veröffentlichung des Herrn Hupka. Phys. Zeitschr. **14**, 996 bis 998, 1913.

J. Laub, Über einige Beobachtungen an sekundären Röntgenstahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 992—994, 1913.

M. Laue, Eine quantitative Prüfung der Theorie für die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **41**, 989—1002, 1913.

M. Laue u. F. Tank, Die Gestalt der Interferenzpunkte bei den Röntgenstrahlinterferenzen. Ann. d. Phys. **41**, 1003—1011, 1913.

M. Laue, Die dreizählig-symmetrischen Röntgenstrahlaufnahmen an regulären Kristallen. Ann. d. Phys. **42**, 397—414, 1913.

M. Laue, Zur Optik der Raumgitter. Phys. Zeitschr. **14**, 1040—1041, 1913.

L. S. Ornstein, The diffraction of electromagnetic waves by a crystal. Proc. Amsterdam **15**, 1271—1281, 1913.

L. S. Ornstein, Zur Frage der Interferenz von Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 941—947, 1913.

E. Rutherford and **H. Richardson,** Analysis of the γ-rays from radium D and radium E. Phil. Mag. **26**, 324—332, 1913.

E. Rutherford, E. N. da C. Andrade, The reflection of γ-rays from crystals. Nat. **92**, 267, 1913.

H. Starke, Versuche zur Erregung von γ-Strahlen durch β-Strahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 1033—1037, 1913.

A. E. H. Tutton, Liquid crystals and the X-ray work. Nat. **91**, 640, 1913.

E. Wagner, Zur Demonstration der Polarisation der Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 787—788, 1913.

R. Whiddington, Some relations between cathode and Röntgen rays. Journ. Röntgen Soc. **9**, 23—28, 1913.

G. Wulff u. N. Uspenski, Über die Beschaffenheit der Maxima bei der Interferenz der X-Strahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 783—785, 1913.

G. Wulff u. N. Uspenski, Über die Interferenz der Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 785—787, 1913.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

W. Biltz, Einige thermometrische und optische Elementarkonstanten als Funktion der Atomgewichte. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 613—617, 1913.

N. Bohr, On the constitution of atoms and molecules. Part. II. Systems containing only a single nucleus. Phil. Mag. **26**, 476—502, 1913.

B. Brauner, Helium and neon. Nat. **91**, 505, 1913.

M. Brillouin, L'atome monovalent ne peut pas être un doublet pur. Ann. chim. phys. **29**, 473—490, 1913.

K. G. Falk u. J. M. Nelson, Die Auffassung der Valenz als Elektronenwirkung. Journ. f. prakt. Chem. **88**, 97—128, 1913.

G. S. Fulcher, The Rutherford atom. Science **38**, 274—276, 1913.

H. Ley u. **W. Fischer,** Über die Abhängigkeit der Lichtabsorption einiger Metallsalze von der Art der Bindung. I. Merkurisalze. Zeitschr. f. anorg. Chem. **82**, 329—340, 1913.

H. v. Liebig, Über Valenzelektronen, Farbe und Fluoreszenz. Zur Antwort des Herrn J. Stark. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 559—570, 1913.

F. H. Loring, Some curious atomic weight relations. Chem. News **108**, 95—96, 1913.

F. H. Loring, Some curious atomic weight relations: quaternian series. Chem. News **108**, 188—189, 1913.

F. Sanford, Specific inductive capacity and atomic charges. Phys. Rev. **1**, 446—456, 1913.

A. Smits, The passivity in the light of the theory of allotropy. Proc. Amsterdam **16**, 191—192, 1913.

J. Stark, Über das dreiatomige Wasserstoffmolekül nach Hypothese und Erfahrung. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 862—863, 1913.

J. Stark, Elektronenaffinität bei der Stoßionisierung von Atomen in chemischen Verbindungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 809—812, 1913.

J. Stark, Über die mehrfache positive Ladung chemischer Atome. Phys. Zeitschr. **14**, 965—969, 1913.

The Svedberg, Neuere Untersuchungen über die Brownsche Bewegung. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 467—515, 1913.

J. J. Thomson, On the structure of the atom. Phil. Mag. **26**, 792—799, 1913.

W. Wahl, The relation between the crystal symmetry of the simpler organic compounds and their molecular constitution. Part. II. Proc. Roy. Soc. **89**, 327—339, 1913.

H. Wilde, On some new relations of atomic weights and transformations of neon and helium. Chem. News **108**, 52, 1913.

H. Wilde, On some multiple relations of the atomic weights of elementary substances; and on the classification and transformations of neon and helium. Phil. Mag. **26**, 732—740, 1913.

P. Zeeman, Die rote Lithiumlinie und die spektroskopische Atomgewichtsbestimmung. Phys. Zeitschr. **14**, 913—914, 1913.

P. Zeeman, The red lithium line and the spectroscopic determination of atomic weights. Proc. Amsterdam **16**, 155—157, 1913.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

A. Kailan, Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. Wien. Ber. **122**, 787—810, 881—901, 1913.

S. C. Lind, Über die Gleichwertigkeit der Ionisation und der chemischen Wirkung unter dem Einfluß von α-Strahlen. Le Rad. **10**, 174, 1913.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

N. K. Chaney, The electrolytic deposition of antimony. Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1482—1490, 1913.

H. St. Lukens, The electrolysis of potassium chloride. Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1472—1482, 1913.

W. Oechsner de Coninck et **A. Boutaric,** Sur l'électrolyse des solutions de lithine. Ann. chim. phys. **29**, 471—472, 1913.

G. Oesterheld, Tantal als Kathodenmaterial. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 585—587, 1913.

P. H. Prausnitz, Über die Erzeugung von Natriumhypochlorit mit gekühlter Anode. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 676—680, 1913.

O. Prziza, Die elektrolytische Reduktion von Kohlensäure und des Kohlenoxyds unter Druck. 47 S. Diss. Techn. Hochschule Berlin 1913.

D. Reichinstein, Der Zusammenhang zwischen elektrolytischen und rein chemischen Vorgängen. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 672—676, 1913.

L. H. Walter, Valve action of zirconium anodes. Electrician **71**, 1057 bis 1058, 1913.

W. Winter, Ergebnisse einer Untersuchung von Metallen auf Gleichrichterwirkung. Phys. Zeitschr. **14**, 823—828, 1913.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

J. J. Andrejew, Die Einwirkung des Lichtes auf Wasserdampf und Knallgas. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 551—552, 1913.

E. C. C. Baly, Das photochemische Äquivalent. Phys. Zeitschr. **14**, 893 bis 896, 1913.

W. D. Bancroft, The electrochemistry of light. X. Journ. phys. chem. **17**, 596—602, 1913.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Sur les réactions d'addition entre l'oxyde de carbone et d'autres gaz sous l'influence des rayons ultraviolets. C. R. **157**, 129—131, 1913.

D. Berthelot et **H. Gaudechon,** Sur le rôle des sels d'uranium comme catalyseurs photochimiques. C. R. **157**, 333—335, 1913.

M. Bodenstein, Eine Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 690—704, 1913.

M. Bodenstein, Photochemische Kinetik des Chlorknallgases. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 836—847, 1913.

M. Boll, Influence de la longueur d'onde sur la vitesse d'une réaction photochimique. C. R. **157**, 115—118, 1913.

L. Bruner, Wellenlänge und Reaktionsgeschwindigkeit. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 555—558, 1913.

E. G. Bryant, The chemical effects of polarised light. Chem. News **108** 177—178, 1913.

G. Ciamician e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. Nota XXXI. Lincei Rend. **22**, 339—348, 1913.

G. Ciamician u. **P. Silber,** Chemische Lichtwirkungen. XXVII. Autooxydationen. V. Chem. Ber. **46**, 3077—3084, 1913.

K. Dziewónske u. **C. Paschalski,** Über die photochemische Umwandlung des Acenaphtylens. II. Teil. Synthese von zwei stereoisomeren Heptazyklonen (Dinaphthylenzyklobutanen). Krak. Anz. **1913**, 326-334.

J. M. Eder, Photographische Sensibilisierung durch Blutfarbstoffe. Wien. Ber. **122**, 189—193, 1913.

Ch. J. Farmer and **F. Parker jr.,** The effect of ultraviolet light upon the

catalytic activity of colloidal platinum. Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1524—1527, 1913.

A. Franke u. **E. Pollitzer,** Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde. Monatsh. f. Chem. **34**, 797—809, 1913.

H. St. Hatfield, Ein Fall von Eisen-Licht-Katalyse. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 617, 1913.

V. Henri et **R. Wurmser,** Action des rayons ultraviolets sur l'eau oxygénée. C. R. **157**, 126—128, 1913.

V. Henri et **R. Wurmser,** Photocatalyse négative de l'eau oxygénée. C. R. **157**, 284—287, 1913.

V. Henri, Labilité chimique et absorption des rayons ultraviolets. C. R. **156**, 1979—1982, 1913.

A. Kailan, Über einige Zersetzungen im ultravioletten Lichte. Wien. Ber. **122**, 751—786, 1913.

E. Kron, Über das Schwärzungsgesetz photographischer Trockenplatten. Ann. d. Phys. **41**, 751—758, 1913.

P. G. Nutting, The light energy required to produce the photographic latent image. Nat. **92**, 923, 1913.

J. Plotnikow, Über die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit bei Lichtreaktionen. Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 753—754, 1913.

F. Reverdin, Petite notice sur une réaction photochimique. Arch. sc. phys. et nat. **36**, 59—60, 1913.

R. v. Sebestyén, Über einige aromatische Nitrocarbonsäuren und ihre Bildung aus Nitroaldehyden im Sonnen- oder ultravioletten Licht. 47 S. Diss. Techn. Hochschule Berlin 1913.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

L. v. Bortkiewicz, Die radioaktive Strahlung als Gegenstand wahrscheinlichkeitstheoretischer Untersuchungen. 84 S. Berlin, J. Springer, 1913.

T. Ehrenfest, Zur Frage der Konzentrationsschwankungen in radioaktiven Lösungen. Phys. Zeitschr. **14**, 675—676, 1913.

K. Fajans, Bemerkungen zu der Arbeit: „Stellung der radioaktiven Elemente im periodischen System". Le Rad. **10**, 171—174, 1913.

L. Flamm u. **H. Mache,** Über die quantitative Messung der Radiumemanation im Schutzringplattenkondensator. II. Wien. Ber. **122**, 535 bis 542, 1913.

A. L. Fletcher, A method for the determination of radium in radioactive substances. Phil. Mag. **26**, 674—677, 1913.

R. D. Oldham, Radium and the evolution of the earth's crust. Nat. **91**, 635, 1913.

E. Sarasin et **Th. Tommasina,** Sur une nouvelle étude de l'effet Volta, faite à l'aide de la radioactivité induite. C. R. **156**, 1968—1970, 1913.

F. C. S. Schiller, Radioactivity and the age of the earth. Nat. **91**, 505, 1913.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

S. Curie and **H. K. Onnes,** The radiation of radium at the temperature of liquid hydrogen. Proc. Amsterdam **15**, 1430—1441, 1913.

J. Danysz, Recherches expérimentales sur les rayons β de la famille du radium. Ann. chim. phys. **30**, 241—320, 1913.

J. A. Gray, The scattering and absorption of the γ-rays of radium. Phil. Mag. **26**, 611—623, 1913.

L. Meitner u. **O. Hahn,** Über die Verteilung der γ-Strahlen auf die einzelnen Produkte der Thoriumreihe. Phys. Zeitschr. **14**, 873—877, 1913.

E. Rutherford and **H. Richardson,** Analysis of the γ-rays from radium D and radium F. Phil. Mag. **26**, 324—332, 1912.

E. Rutherford and **H. Robinson,** The analysis of the β-rays from radium B and radium C. Phil. Mag. **26**, 717—729, 1913.

A. B. Wood, The range of the recoil atoms from thorium C and actinium C. Phil. Mag. **26**, 586—597, 1913.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

G. N. Antonoff, The existence of uranium Y. Phil. Mag. **26**, 332—333, 1913.

P. Beer u. **K. Fajans,** Über die Verzweigungsstelle der Thoriumreihe Phys. Zeitschr. **14**, 947—951, 1913.

K. Fajans u. **O. Göhring,** Über das Uran X_2 — das neue Element der Uranreihe. Phys. Zeitschr. **14**, 877—884, 1913.

K. Fajans, Das Verzweigungsverhältnis und das Atomgewicht der C_1-Glieder der drei radioaktiven Umwandlungsreihen. Phys. Zeitschr. **14**, 951—953, 1913.

K. Fajans u. **P. Beer,** Das Verhalten der Radioelemente bei Fällungsreaktionen. Chem. Ber. **46**, 3486—3497, 1913.

A. Fleck, The disintegration of uranium X. Phil. Mag. **26**, 528—535, 1913.

H. Freundlich u. **G. v. Elissafoff,** Über die Bestimmung der Wertigkeit des Radiums mit Hilfe der Elektroendosmose. Phys. Zeitschr. **14**, 1052—1057, 1913.

F. Glaser, Über die Gewinnung radioaktiver Körper aus Thorium. Chem.-Ztg. **37**, 1105—1106, 1913.

T. Godlewski, Sur les solutions des produits radioactifs. Krak. Anz. **1913**, 335—369.

R. W. Gray, Radium D and the final product of the radium disintegration series. Nat. **91**, 659—660, 1913.

O. Hahn u. **L. Meitner,** Zur Frage nach der komplexen Natur des Radioaktiniums und der Stellung des Aktiniums im periodischen System. Phys. Zeitschr. **14**, 752—758, 1913.

O. Hahn u. **L. Meitner,** Über das Uran X_2. Phys. Zeitschr. **14**, 758—759, 1913.

E. Marsden and **R. H. Wilson,** Some experiments with the active deposit of thorium. Phil. Mag. **26**, 354—361, 1913.

E. Marsden, R. H. Wilson, Branch product in actinium *C.* Nat. **92**, 29, 1913.

St. Meyer, Über die Lebensdauer von Uran und Radium. Wien. Ber. **122**, 1085—1094, 1913.

F. Paneth u. G. v. Hevesy, Über die Gewinnung von Polonium. Wien. Ber. **122**, 1049—1052, 1913.

F. Paneth u. G. v. Hevesy, Über Versuche zur Trennung des Radiums *D* von Blei. Wien. Ber. **122**, 993—1000, 1913.

F. Paneth, Über kolloide Lösungen radioaktiver Substanzen. Wien. Ber. **122**, 1079—1084, 1913.

F. Paneth u. G. v. Hevesy, Über Radioelemente als Indikatoren in der analytischen Chemie. Wien. Ber. **122**, 1037—1047, 1913.

F. Paneth, Über die elektrochemische Vertretbarkeit von Radioelementen. Wien. Ber. **122**, 1037—1047, 1913.

F. Soddy, The origin of actinium. Nat. **91**, 634—635, 1913.

R. Swinne, Über eine Prüfung der Dolezalekschen Gaslöslichkeitstheorie an Radiumemanation Zeitschr. f. phys. Chem. **84**, 348—353, 1913.

E. M. Wellisch, The distribution of the active deposit of radium in an electric field. II. Phil. Mag. **26**, 623-635, 1913.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

M. Bamberger u. K. Kruse, Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen Tirols. V. Wien. Ber. **122**, 1009—1027, 1913.

E. H. Büchner, Der Radiumgehalt von Gesteinen. Jahrb. d. Rad. u. El. **10**, 516—531, 1913.

A. B. Chaveau, Penetrating γ-radiation. Le Rad. **10**, 69—75, 1913.

G. Craig, The terrestrial distribution of the radioelements and the origin of the earth. Nat. **92**, 29—30, 1913.

E. Czakó, Über Heliumgehalt und Radioaktivität von Erdgasen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **82**, 249—277, 1913.

V. F. Hess, Über den Ursprung der durchdringenden Strahlung. Wien. Ber. **122**, 1053—1077, 1913.

A. Holmes, The terrestrial distribution of the radioelements. Nat. **91**, 582 bis 583, 1913.

L. V. King, On the gradient of the penetrating radiation from the earth. Phil. Mag. **26**, 604—611, 1913.

St. J. Lloyd u. J. Cunningham, Der Radiumgehalt einiger Kohlen aus Alabama. Amer. Chem. Journ. **50**, 47—51, 1913.

G. Meyer, Über den Radiumgehalt einiger Gesteine des Kaiserstuhles und des Schwarzwaldes. (Erste Mitteilung.) Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. **20**, 1—6, 1913.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

11. Band. Jahr 1914. Heft 2.

Originalabhandlungen.

Die elektronentheoretische Begründung der Elektrodynamik bewegter Körper[1]).

Von **Jun Ishiwara.**

§ 1. Einleitung und Allgemeines.

Der erste Versuch, die Minkowskischen elektromagnetischen Gleichungen elektronentheoretisch abzuleiten, war der von P. Frank[2]), worin er unter Einführung der relativtheoretischen Anschauung von Raum und Zeit genau den von Lorentz geschaffenen Weg verfolgt hat. Seine Betrachtung ist dabei allerdings durchaus auf unmagnetisierbare Körper beschränkt.

Eine andere elektronentheoretische Ableitung der elektromagnetischen Gleichungen wurde unter dem Namen von Minkowski nach seinem Tode publiziert[3]), obwohl sie eigentlich M. Born gemäß mündlichen Mitteilungen Minkowskis und einigen von ihm nachgelassenen Blättern bearbeitet hat. Die dieser Arbeit zugrunde gelegte Idee Minkowskis ist die, daß die Lorentzsche Methode, die Mittelwerte der von den Elektronen herrührenden Effekte zu bestimmen, mathematisch äquivalent sei einer Reihenentwicklung nach einem Parameter, der die mittlere Verschiebung der Elektronen aus ihren Ruhelagen im Innern der Materie mißt. Die auf diese Weise von Born entwickelten Gleichungen stimmen indessen nicht vollkommen mit den ursprünglich von Minkowski abgeleiteten überein. Einige Abweichungen treten nämlich in den Verknüpfungsgleichungen zwischen den elektromagnetischen Vektoren auf.

---

1) Die ausführliche Mitteilung erscheint in „Science Reports of the Tôhoku Imperial University" (Sendai).

2) P. Frank, Ann. d. Phys. (4) 27, 1059, 1908.

3) H. Minkowski, Zwei Abhandlungen über die Grundgleichungen der Elektrodynamik (Leipzig 1910).

Um diesem Mangel der Elektronentheorie abzuhelfen und ihre weitere Entwicklung zu erzielen, möchte ich die vorliegende Untersuchung mitteilen. Bei der Ableitung der Grundgleichungen nehme ich den Standpunkt von Minkowski-Born ein, insofern ich den dielektrisch und magnetisch polarisierten Zustand der Materie als überhaupt von der Verschiebung der Elektronen aus ihren gewissen Lagen durch Einwirkung des elektromagnetischen Feldes hervorgerufen ansehe, weil man erst dadurch allen von den Einwirkungen der elektromagnetischen Kraft herrührenden Effekten vollständig Rechnung tragen kann. Anderseits aber führe ich mit Lorentz die Mittelwertsbildung der den einzelnen Elektronen zukommenden, elementaren Effekte aus, um die konkrete physikalische Bedeutung der Theorie nicht zu vermindern. Es erscheint mir übrigens nicht bedeutungslos, wenn ich im vorliegenden die verallgemeinerte Voraussetzung mache, daß sämtliche Elektronen ihrer Rolle nach auch nicht wesentlich voneinander verschieden seien, daß also jedes Elektron sich unter Umständen ebenso recht als ein sogenanntes Leitungs-, Polarisations- oder Magnetisierungselektron zu verhalten vermag, und daß es bei einem gewissen Zustande möglicherweise gleichzeitig zu elektrischen sowie magnetischen Erscheinungen Anlaß geben kann. Denn die Einteilung der Elektronen in die drei genannten Arten entspricht nur einer Idealisierung der komplizierteren Wirklichkeit.

Wir wollen im folgenden anstatt Elektron vielmehr vom Wort „Ion" Gebrauch machen, indem wir darunter allgemein ein elementares Teilchen der Materie mit einer gewissen Menge elektrischer Ladung verstehen, die sich aber aus bestimmten Quanten zusammensetzen läßt.

Unser Grundgedanke gestaltet sich nun folgendermaßen.

Den Zustand eines Ions, in dem sein elektrisches sowie magnetisches Moment gleich Null sei, nennen wir den „normalen" Zustand. Die elektrische Ladung der Materie, die auftritt, falls alle Ionen in ihrem normalen Zustande wären, bezeichnen wir als die wahre Elektrizität und den dabei durch ihre Bewegungen konstituierten elektrischen Strom als den Leitungsstrom. Die Ionen werden aber in Wirklichkeit durch Einwirkung des elektromagnetischen Feldes aus ihrem normalen Zustande verschoben und bilden elektrische sowie magnetische Momente. Bei einem stationären Zustand hat die mittlere Verschiebung aller Ionen einen bestimmten Wert, wodurch die dielektrische Polarisation und die Magnetisierung der Materie charakterisiert sind. Der durch diese Verschiebungen der Ionen ab-

geänderte Teil der Ladung der Materie ist als die freie Elektrizität zu bezeichnen.

Zur Vereinfachung der mathematischen Behandlung führen wir die Minkowskische vierdimensionale Welt ein, welche durch den dreidimensionalen physikalischen Raum und durch eine imaginäre Zeit in bekannter Weise bestimmt ist. Zur Deutung der Elemente des Radiusvektors $\boldsymbol{r}$ in dieser Welt bedienen wir uns der Schreibweise:

$$\boldsymbol{r} = ((\mathfrak{r},\ ict)). \tag{1}$$

Hier ist $\mathfrak{r}$ der gewöhnliche Radiusvektor, t die Zeit, c die Lichtgeschwindigkeit, i die imaginäre Einheit. Den Differentialquotient von $\boldsymbol{r}$ nach der Zeit nennen wir die Vierergeschwindigkeit. Sie ist ein Vierervektor [1]):

$$\boldsymbol{q} = \frac{d\boldsymbol{r}}{dt} = \left(\left(\frac{d\mathfrak{r}}{dt},\ ic\right)\right) = ((\mathfrak{q},\ ic)). \tag{2}$$

Das elektromagnetische Feld eines Ions ist durch einen Sechservektor $\boldsymbol{f}$ charakterisiert, der aus der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{e}$ und der magnetischen $\mathfrak{h}$ in bekannter Weise konstruiert wird. Wir schreiben dafür eine Formel:

$$\boldsymbol{f} = ((\mathfrak{h},\ -i\mathfrak{e})). \tag{3}$$

Als Bezeichnungen für mathematische Operationen verwenden wir diejenigen, die ich in meinem Berichte über Relativitätstheorie in diesem Jahrbuch [2]) eingeführt habe.

§ 2. Der elektrische Viererstrom.

Wir betrachten sämtliche Ionen, die sich in einem physikalisch unendlich kleinen Volumen befinden sollen, in Gruppen geteilt, je nach der Größe und dem Zeichen ihrer Ladungen und ihren Bewegungszuständen. Die Ionen einer bestimmten Gruppe sollen die Ladung e, die Geschwindigkeit $\mathfrak{q}$ haben und ihre auf Volumeneinheit berechnete Anzahl sei N.

Wir fassen zunächst den idealen Fall ins Auge, wo alle Ionen sich im normalen Zustande befinden würden. Als den normalen elektrischen Viererstrom definieren wir die Größe:

---

1) Diese Größe $\boldsymbol{q}$ ist allerdings in eigentlichem Sinne kein Vierervektor, sondern etwa als ein „Quasi-Vierervektor" zu bezeichnen, denn ihr absoluter Wert $|\boldsymbol{q}| = \sqrt{\mathfrak{q}^2 - c^2}$ ist keine Invariante gegen Achsendrehungen. Wir führen sie doch ein wegen ihrer physikalischen Bedeutung und wollen sie der Kürze halber auch den Vierervektor nennen. Dasselbe soll ebenso für andere vierdimensionale Größen der Fall sein.

2) J. Ishiwara, Dieses Jahrb. 9, 560, 1912.

$$\boldsymbol{P} = \frac{1}{c} \Sigma N e \boldsymbol{q}, \tag{4}$$

wo die Summe Σ über alle Gruppen der Ionen zu erstrecken ist.

Indem wir nun für die Komponenten von $\boldsymbol{P}$

$$\boldsymbol{P} = \left(\left(\frac{\mathfrak{S}}{c}, i\varrho\right)\right) \tag{5}$$

schreiben, können wir erhalten:

$$\mathfrak{S} = \Sigma N e \mathfrak{q}, \tag{6}$$

$$\varrho = \Sigma N e. \tag{7}$$

Elektronentheoretisch aufgefaßt, ist also $\mathfrak{S}$ der gesamte Strom der wahren Elektrizität und ϱ die Dichte derselben.

Denken wir uns, daß die Materie sich mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ bewegt, so ist

$$\varrho \mathfrak{v} = \Sigma N e \mathfrak{v}$$

der Konvektionsstrom der Elektrizität, und daher ist

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{S} - \varrho \mathfrak{v} = \Sigma N e (\mathfrak{q} - \mathfrak{v}) \tag{8}$$

der Leitungsstrom.

Wir betrachten nun den Fall, daß die Ionen kleine Viererverschiebungen aus ihrem normalen Zustande erleiden, deren Größe für die Ionen einer gewissen Gruppe $\delta \boldsymbol{r}$ sei. Durch $\delta \boldsymbol{r}$ drücken wir hier offenbar nicht nur die räumliche Verschiebung $\delta \mathfrak{r}$ aus, sondern auch eine Variation der Zeit δt.

Infolge dieser Viererverschiebungen wird dann die Variation des normalen elektrischen Viererstroms auftreten. Wir wollen im folgenden lediglich die erste Variation des Stromes berechnen, denn Variationen höherer Ordnung kommt meiner Ansicht nach wohl eine geringere physikalische Bedeutung zu.

Da wir dabei ausschließlich diejenige Variation, die der Wert der betreffenden physikalischen Größen in einem festgehaltenen Raumpunkte $\boldsymbol{r}$ durch Verschiebung der substantiellen Punkte (Ionen) erleidet, zu berechnen haben, wollen wir sie zur Vermeidung der Verwechslung der Bedeutung die „lokale“ Variation nennen und mit dem Zeichen δ_0 bezeichnen.

Die erste lokale Variation des Viererstroms $\boldsymbol{P}$ ist nun wegen (5)

$$\delta_0 \boldsymbol{P} = \frac{1}{c} \Sigma \{N e \delta_0 \boldsymbol{q} + \boldsymbol{q} \delta_0 (N e)\}. \tag{9}$$

Es gilt aber allgemein für die zeitliche Änderung der Viererverschiebung

$$\frac{d}{dt}(\delta \boldsymbol{r}) = \left(\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}, \Diamond\right)(\delta \boldsymbol{r}) = (\boldsymbol{q} \Diamond)(\delta \boldsymbol{r}),$$

und andererseits ist die gesamte „substantielle" Variation der Vierergeschwindigkeit gleich

$$\delta\left(\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}\right) = \delta_0\left(\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}\right) + (\delta\boldsymbol{r},\ \diamond)\left(\frac{d\boldsymbol{r}}{dt}\right) = \delta_0\boldsymbol{q} + (\delta\boldsymbol{r},\ \diamond)\boldsymbol{q}.$$

Da diese beiden letzten Ausdrücke einander gleich sein müssen, so bekommt man

$$\delta_0\boldsymbol{q} = (\boldsymbol{q}\,\diamond)(\delta\boldsymbol{r}) - (\delta\boldsymbol{r},\ \diamond)\boldsymbol{q}. \tag{10}$$

Was die Änderung der Elektrizitätsmenge Ne betrifft, muß sie sich den zwei physikalischen Bedingungen unterwerfen, also erstens der Kontinuitätsgleichung:

$$\mathbf{div}\,(Ne\boldsymbol{q}) = 0, \tag{11}$$

und zweitens der Bedingung der Konstanz der Elektrizitätsmenge in einem bestimmten substantiellen Volumen:

$$\delta(Ne\,d\Sigma) = 0, \tag{12}$$

wo $d\Sigma$ ein Element des vierdimensionalen Weltraumes ist.

Diese letzte Gleichung kann man mit Hilfe der Beziehungen:

$$\delta(Ne) = \delta_0(Ne) + (\delta\boldsymbol{r},\ \diamond)(Ne),$$
$$\delta(d\Sigma) = \mathbf{div}\,(\delta\boldsymbol{r}),\ d\Sigma$$

bringen in die Form:

$$\delta_0(Ne) = -\,\mathbf{div}\,(Ne\,\delta\boldsymbol{r}). \tag{13}$$

Der Ausdruck (9) wird daher durch Einsetzung von (10) und (13) und noch durch Addition von (11) so umgestaltet:

$$\delta_0\boldsymbol{P} = \frac{1}{c}\Sigma\{Ne(\boldsymbol{q}\,\diamond)(\delta\boldsymbol{r}) - Ne(\delta\boldsymbol{r},\ \diamond)\boldsymbol{q} + \mathbf{div}(Ne\boldsymbol{q})$$
$$-\,\boldsymbol{q}\,\mathbf{div}\,(Ne\,\delta\boldsymbol{r})\} = \frac{1}{c}\Sigma\,\mathbf{Div}\,[\delta\boldsymbol{r},\ Ne\boldsymbol{q}].$$

Da in diesem Ausdruck die Ordnung der Operierungen Σ und **Div** miteinander gewechselt werden darf [1]), so können wir auch schreiben:

$$\delta_0\boldsymbol{P} = \mathbf{Div}\,\boldsymbol{G}, \tag{14}$$

indem wir einen Sechservektor

$$\boldsymbol{G} = \frac{1}{c}\Sigma Ne[\delta\boldsymbol{r},\ \boldsymbol{q}] \tag{15}$$

einführen.

Die lokale Variation des normalen elektrischen Viererstroms wird also als die vierdimensionale Vektordivergenz eines Sechservektors dargestellt, wie der Verschiebungsstrom des elektromagnetischen Feldes im Vakuum.

---

1) Vgl. z. B. M. Abraham, Theorie der Elektrizität II (2. Aufl.), S. 242.

§ 3. Das elektromagnetische Feld.

Wir setzen voraus, daß die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned}\mathbf{Div} f &= p,\\ \mathbf{Div} f^* &= 0\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

für das Feld eines einzelnen Ions gelten. Dabei ist f der durch (3) definierte Feldvektor, p das Produkt aus der Ladungsdichte und der durch c dividierten Vierergeschwindigkeit des Ions.

Die Mittelwertsbildung über alle Ionen ergibt dann die Gleichungen

$$\mathbf{Div}\,\overline{f} = \overline{p}, \quad \mathbf{Div}\,\overline{f^*} = 0, \qquad (17)$$

wenn man durch einen Querstrich den Mittelwert der überstrichenen Größen kennzeichnet.

Da die Größe $\overline{p}$ dem gesamten elektrischen Viererstrom gleich sein muß, so ist zu setzen:

$$\overline{p} = P + \delta_0 P = P + \mathbf{Div}\, G. \qquad (18)$$

Setzt man noch

$$F = \overline{f}, \qquad (19)$$

und

$$H = F - G, \qquad (20)$$

so kann man die Gleichungen (17) in die Form:

$$\mathbf{Div}\, H = P, \quad \mathbf{Div}\, F^* = 0 \qquad (21)$$

umgestalten. Diese sind aber mit den Maxwell-Hertzschen Gleichungen identisch, falls man sich die Sechservektoren F und H aus der elektrischen und magnetischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ bzw. $\mathfrak{H}$, der elektrischen und magnetischen Induktion $\mathfrak{D}$ bzw. $\mathfrak{B}$ folgendermaßen konstituiert denkt:

$$\left.\begin{aligned}F &= ((\mathfrak{B}, \ -i\mathfrak{E})),\\ H &= ((\mathfrak{H}, \ -i\mathfrak{D})).\end{aligned}\right\} \quad (22)$$

Die dielektrische Polarisation $\mathfrak{P}$ und die Magnetisierung $\mathfrak{M}$ definiert man durch

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{D} - \mathfrak{E}, \quad \mathfrak{M} = \mathfrak{B} - \mathfrak{H}. \qquad (23)$$

Man hat also zu setzen:

$$G = ((\mathfrak{M}, \ i\mathfrak{P})). \qquad (24)$$

Wegen (19) und (15) erhält man für die elektronentheoretische Deutung der elektromagnetischen Vektoren die Formeln:

$$\mathfrak{E} = \overline{\mathfrak{e}}, \quad \mathfrak{B} = \overline{\mathfrak{h}}, \qquad (25)$$

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{P} &= \Sigma Ne(\delta\mathfrak{r} - \mathfrak{q}\,\delta t),\\ \mathfrak{M} &= \frac{1}{c}\Sigma Ne[\delta\mathfrak{r}, \ \mathfrak{q}].\end{aligned}\right\} \quad (26)$$

Diese Resultate stimmen mit den Lorentzschen Ansätzen überein, falls man die Geschwindigkeit der Polarisations-Ionen ausschließlich gleich Null annimmt, wie es Lorentz tat. Berücksichtigt man aber, daß bewegte Ionen auch elektrische Momente haben können, so muß man sich unsere Formeln berechtigt denken.

Unsere Resultate unterscheiden sich aber von den Bornschen hauptsächlich durch die physikalische Deutung des Sechservektors $\boldsymbol{G}$. Born hat außer $\delta_0 \boldsymbol{P}$ noch die zweite Variation des Viererstroms $\delta_0{}^2 \boldsymbol{P}$ berücksichtigt und gesetzt:

$$\delta_0 \boldsymbol{P} + {}^1\!/_2 \delta_0{}^2 \boldsymbol{P} = \mathbf{Div}\, \boldsymbol{G}.$$

$\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{M}$ sind indessen bei ihm nicht durch (24) bestimmt, sondern in einer andern Weise, wodurch sich nunmehr statt (24) ergibt:

$$\boldsymbol{G} = ((\mathfrak{M} + \mathfrak{Q},\ i\mathfrak{P} + i\mathfrak{R})).$$

$\mathfrak{Q}$ und $\mathfrak{R}$ sind Zusatzvektoren, die bei Born als zu dem Röntgenstrom und dem entsprechenden magnetischen Effekte maßgebend aufgefaßt werden.

Wir glauben aber keinesfalls zu einer solchen Annahme gezwungen zu sein, sondern uns vielmehr an die einfachen Relationen (23) halten zu dürfen. Wir werden im nächsten Paragraphen sehen, daß unsere Ansätze vollständig dem Minkowskischen Relativitätspostulat entsprechen.

§ 4. Das Verhalten der elektromagnetischen Größen gegenüber Raumzeittransformationen.

Wir nehmen die Gültigkeit der Lorentztransformation für die Raumzeitkoordinaten und die Invarianz der fundamentalen elektromagnetischen Feldgleichungen (16) gegenüber dieser Transformation an. Kennzeichnet man die Größen in bezug auf das relativ zur Materie ruhende Bezugssystem (das mitbewegte System) immer durch einen Strich, so kann man aus der Invarianz von (16) die bekannten Beziehungen zwischen $\mathfrak{e}$, $\mathfrak{h}$ und $\mathfrak{e}'$, $\mathfrak{h}'$ und daher auch zwischen deren Mittelwerten $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{E}'$, $\mathfrak{H}'$ erhalten.

Für die Ladung eines Ions folgt noch zugleich

$$e = e'. \tag{27}$$

Die Transformationsformeln für ϱ, $\mathfrak{J}$, $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{M}$ kann man mittels (7), (8) und (26) ermitteln, wenn man die Transformationsgleichungen für N, $\mathfrak{q}$, $\delta\mathfrak{r}$ und δt kennt. Die für $\mathfrak{q}$, $\delta\mathfrak{r}$, δt folgen aber unmittelbar aus denjenigen für die Koordinaten. Die Beziehung zwischen N und N' ist übrigens aus der Bedingung zu bestimmen, daß die ge-

samten Zahlen der Ionen, die im ungestrichenen bzw. gestrichenen System durch korrespondierende, senkrecht zu $\mathfrak{v}$ gelegene Flächen $d\sigma$ bzw. $d\sigma'$ während des korrespondierenden Zeitintervalls dt bzw. dt' hindurchgehen, einander gleich sein sollen. Es ist nämlich

$$N \mathfrak{q}_{\bar{\mathfrak{v}}}\, d\sigma\, dt = N' \mathfrak{q}_{\bar{\mathfrak{v}}}'\, d\sigma'\, dt',$$

wo $\mathfrak{q}_{\bar{\mathfrak{v}}}$ und $\mathfrak{q}_{\bar{\mathfrak{v}}}'$ die Komponenten von $\mathfrak{q}$ bzw. $\mathfrak{q}'$ nach einer senkrecht zu $\mathfrak{v}$ stehenden Richtung bedeuten. Da aber $d\sigma\, dt = d\sigma'\, dt'$ ist, ergibt sich hieraus

$$\frac{N}{N'} = \frac{\mathfrak{q}_{\bar{\mathfrak{v}}}'}{\mathfrak{q}_{\bar{\mathfrak{v}}}} = \frac{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}{1 - \frac{(\mathfrak{q}\mathfrak{v})}{c^2}}. \tag{28}$$

Auf Grund dieser Beziehungen können wir leicht ableiten:

$$\left.\begin{aligned} \varrho' &= \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}\left(\varrho - \frac{\mathfrak{J}\mathfrak{v}}{c^2}\right), \\ \mathfrak{J}_{\mathfrak{v}}' &= \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}\, \mathfrak{J}_{\mathfrak{v}}, \quad \mathfrak{J}_{\bar{\mathfrak{v}}}' = \mathfrak{J}_{\bar{\mathfrak{v}}}, \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{P}_{\mathfrak{v}}' &= \mathfrak{P}_{\mathfrak{v}}, \quad \mathfrak{P}_{\bar{\mathfrak{v}}}' = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}\left(\mathfrak{P} - \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{M}]\right)_{\mathfrak{v}}, \\ \mathfrak{M}_{\mathfrak{v}}' &= \mathfrak{M}_{\mathfrak{v}}, \quad \mathfrak{M}_{\mathfrak{v}}' = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}}\left(\mathfrak{M} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{P}]\right)_{\bar{\mathfrak{v}}}. \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

Hierbei deutet der Index $\mathfrak{v}$ an, daß die Komponente des betreffenden Vektors nach der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$, der Index $\bar{\mathfrak{v}}$ aber, daß die Komponente nach einer zu $\mathfrak{v}$ senkrechten Richtung zu nehmen ist.

Diese Formeln stimmen aber vollkommen mit denen der Minkowskischen Elektrodynamik überein.

§ 5. Die Bewegungsgleichung eines Ions.

Ist m_0 die Ruhmasse eines Ions, $\bar{\mathfrak{f}}$ die resultierende elektromagnetische Kraft, so lautet die Bewegungsgleichung des Ions

$$m_0 \frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{q}}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{q}^2}{c^2}}}\right) = \bar{\mathfrak{f}}. \tag{31}$$

Durch Einführung des Vierervektors

$$k = ((\mathfrak{k}, \frac{i}{c}(\mathfrak{k}\,\mathfrak{q}))) \tag{32}$$

kann man die Gleichung (31) und die durch Multiplikation derselben mit $\mathfrak{q}$ erhaltene in die eine vierdimensionale Gleichung:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{q}{|iq|}\right) = \frac{1}{m_0 c} k \tag{33}$$

einordnen. Hier ist $\frac{q}{iq}$ der Bewegungsvektor Minkowskis, k die auf das Ion wirkende Viererkraft.

Wir haben nun den Wert von $\bar{k}$ zu bestimmen, welcher auf ein bestimmtes Ion in der Materie wirkt. Wir erkennen dabei, daß die elementare elektromagnetische Kraft, die das Feld $(\mathfrak{e}, \mathfrak{h})$ eines Ions auf ein anderes Ion von der Ladung e und von der Geschwindigkeit $\mathfrak{q}$ ausübt, gegeben wird durch

$$\mathfrak{k} = e\,(\mathfrak{e} + \frac{1}{c}[\mathfrak{q}\,\mathfrak{h}]). \tag{34}$$

Dementsprechend kann man für die elementare Viererkraft

$$k = \frac{e}{c}\,(qf) \tag{34'}$$

setzen. Die gesamte, auf ein bestimmtes Ion wirkende Viererkraft $\bar{\bar{k}}$ ist daher durch Summierung der von allen übrigen Ionen herrührenden elementaren Kräfte k zu ermitteln. Dieselbe wird ausgedrückt durch

$$k = \frac{e}{c}\,(q f), \tag{35}$$

wo $\bar{\bar{f}}$ der resultierende elektromagnetische Sechservektor der von allen übrigen Ionen hervorgebrachten Felder ist.

Wären alle Ionen im normalen Zustande, so würde jedes Ion, soweit man isotrope Körper ins Auge faßt, symmetrisch zu den andern in einem physikalisch unendlich kleinen Volumen um das betrachtete Ion befindlichen Ionen liegen, es würden also an ihm die Wirkungen dieser umgebenden Ionen sich aufheben und die resultierende Kraft würde überhaupt nur durch den Mittelwert $\bar{f} = F$ der Felder aller Ionen bestimmt. Es ist also

$$k = \frac{e}{c}\,(q\,F). \tag{36}$$

Sind die Ionen aber aus ihrem normalen Zustande verschoben, so gilt (36) nicht mehr. Um dabei das erregende Feld $\bar{\bar{f}}$ ausfindig

zu machen, berechne man zuerst dasjenige Feld $\boldsymbol{F}^0$, welches im Innern einer physikalisch unendlich kleinen sphärischen Höhlung (in der vierdimensionalen Welt) entstehen sollte, wenn sämtliche in variiertem Zustande befindlichen Ionen in der Höhlung weggeschafft würden. Dieses Feld unterscheidet sich also von dem in Wirklichkeit bestehenden Mittelwert $\boldsymbol{F}$ der Felder aller Ionen durch den Mittelwert der Felder der weggeschafften Ionen.

Diese letzten Felder können z. B. nach einer Methode von Lorentz[1]) berechnet werden, und zwar finden wir ihren Mittelwert gleich $-\frac{1}{3}\boldsymbol{G}$, wodurch sich ergibt:

$$\boldsymbol{F}^0 = \boldsymbol{F} + \tfrac{1}{3}\boldsymbol{G}.$$

$\bar{\boldsymbol{f}}$, welches die auf ein bestimmtes Ion in der Höhlung wirkende Kraft $\bar{\boldsymbol{k}}$ bestimmt, läßt sich nun aus $\boldsymbol{F}^0$ und dem Mittelwerte der Felder der sämtlichen übrigen, in der Höhlung befindlichen Ionen zusammensetzen. Wir nehmen diesen letzten Wert für eine isotrope Anordnung der Ionen gleich $s\boldsymbol{G}$ an, wo s eine Konstante des Körpers ist. Dann würde

$$\bar{\boldsymbol{f}} = \boldsymbol{F} + (\tfrac{1}{3} + s)\boldsymbol{G},$$

und darum nach (35)

$$\bar{\boldsymbol{k}} = \frac{e}{c}\left\{(\boldsymbol{q}\boldsymbol{F}) + (\tfrac{1}{3} + s)(\boldsymbol{q}\boldsymbol{G})\right\}. \tag{37}$$

§ 6. Die elektrische Leitung.

Um die allgemeine Beziehung zwischen dem Leitungsstrom und dem Felde herzuleiten, haben wir jetzt die Bewegungsgleichung (31) zu integrieren. Wir dürfen dabei den Einfluß der dielektrischen und magnetischen Polarisation auf die Bewegung der zur elektrischen Leitung beitragenden Ionen vernachlässigen, da die reine elektrische Leitung nach unserer Definition dann entstehen soll, wenn alle Ionen in normalem Zustande wären. Wir nehmen nämlich (36) an als den Ausdruck für die auf ein solches Ion wirkende Viererkraft. Dann wird die Bewegungsgleichung (31) eines Ions

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{q}}{\sqrt{1-\frac{\mathfrak{q}^2}{c^2}}}\right) = \frac{e}{m_0}\left(\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{B}]\right). \tag{38}$$

oder bei konstantem $\mathfrak{v}$

---

1) H. A. Lorentz, Enzyklopädie d. math. Wissenschaften V, **14**, 211–213; The Theory of Electrons, S. 303–306.

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{q}-\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\frac{\mathfrak{q}^2}{c^2}}}\right)=\frac{e}{m_0}\left\{\mathfrak{E}+\frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{B}]-\frac{\mathfrak{v}}{c^2}(\mathfrak{E}\mathfrak{q})\right\}. \tag{38'}$$

Es sei nun δt die Zeitdauer, die die Ionen genannter Art zum Durchlaufen ihrer freien Weglänge brauchen. Da diese Zeitdauer durchschnittlich sehr klein ist, so setzen wir hier voraus, daß die äußeren Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{B}$ sich während der Zeit δt nicht merklich ändern.

Durch Integration der Gleichung (38') von einer anfänglichen Zeit t_0 bis zu $t_0+\delta t$, wobei wir in erster Annäherung die Geschwindigkeit $\mathfrak{q}$ auf der rechten Seite derselben als konstant ansehen wollen, erhalten wir die Gleichung

$$\frac{\mathfrak{q}-\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\frac{\mathfrak{q}^2}{c^2}}}=\frac{\mathfrak{q}_0-\mathfrak{v}}{\sqrt{1-\frac{\mathfrak{q}_0{}^2}{c^2}}}+\frac{e}{m_0}\left\{\mathfrak{E}+\frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{B}]-\frac{\mathfrak{v}}{c}(\mathfrak{E}\mathfrak{q})\right\}\delta t, \tag{39}$$

wo $\mathfrak{q}_0$ die Geschwindigkeit des Ions zur Zeit t_0 ist.

Wir multiplizieren diese Gleichung mit $Ne\sqrt{1-\frac{\mathfrak{q}^2}{c^2}}$ und summieren über alle Ionen. Dabei haben wir den Ausdruck

$$\Sigma Ne(\mathfrak{q}_0-\mathfrak{v})\frac{\sqrt{1-\frac{\mathfrak{q}^2}{c^2}}}{\sqrt{1-\frac{\mathfrak{q}_0{}^2}{c^2}}}=\Sigma N_0 e(\mathfrak{q}_0-\mathfrak{v}),$$

worin N_0, die auf Volumeneinheit bezügliche Zahl der Ionen genannter Art, falls diese sich mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{q}_0$ statt $\mathfrak{q}$ bewegen würden, gleich Null zu setzen wäre, weil die anfängliche Relativgeschwindigkeit $|\mathfrak{q}_0-\mathfrak{v}|$ der Ionen in bezug auf die Materie nach allen Richtungen gleich wahrscheinlich sein muß. Wir erhalten somit aus (39) den Ausdruck für den Leitungsstrom

$$\mathfrak{J}=\Sigma Ne(\mathfrak{q}-\mathfrak{v})=\Sigma\frac{Ne^2}{m_0}\delta t\sqrt{1-\frac{\mathfrak{q}^2}{c^2}}\left\{\mathfrak{E}+\frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{B}]-\frac{\mathfrak{v}}{c^2}(\mathfrak{E}\mathfrak{q})\right\}. \tag{40}$$

Die Abhängigkeit des Leitungsstroms von der elektrischen Feldstärke ist im allgemeinen Falle nicht so einfach wie das Ohmsche Gesetz. Ist speziell aber kein magnetisches Feld $\mathfrak{B}'$ im mitbewegten System vorhanden, so liefert die Transformationsformel die Beziehung

$$\mathfrak{B}=\frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{E}]$$

und der Ausdruck (40) reduziert sich in

$$\mathfrak{J}=\Sigma\frac{Ne^2}{m}\delta t\left(1-\frac{\mathfrak{q}\mathfrak{v}}{c^2}\right)\mathfrak{E}, \tag{41}$$

wo abkürzungsweise

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{q}^2}{c^2}}} \tag{42}$$

gesetzt ist. In diesem Falle ist $\mathfrak{J}$ proportional zu $\mathfrak{E}$. In bezug auf das mitbewegte System gilt die Gleichung

$$\mathfrak{J}' = \sigma \mathfrak{E}',$$

wo

$$\sigma = \Sigma \frac{N' e'^2}{m_0} \sqrt{1 - \frac{\mathfrak{q}'^2}{c^2}}\, \delta t' \tag{43}$$

die Leitfähigkeit ist. Die Gleichung (41) wird auch geschrieben

$$\mathfrak{J} = \sqrt{1 - \frac{\mathfrak{v}^2}{c^2}}\, \sigma \mathfrak{E}. \tag{41'}$$

§ 7. Die dielektrische und magnetische Polarisation.

Bei Behandlung des dielektrisch und magnetisch polarisierten Zustands der Materie hat man für die Viererkraft k nicht den Ausdruck (36), sondern (37) anzunehmen. Da aus (31) folgt:

$$\frac{d\mathfrak{q}}{dt} = \frac{1}{m}\left\{\mathfrak{k} - \frac{\mathfrak{q}}{c^2}(\mathfrak{k}\mathfrak{q})\right\}, \tag{44}$$

so ist nach Einsetzung des Wertes von $\bar{\bar{\mathfrak{k}}}$

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\mathfrak{q}}{dt} &= \frac{e}{m}\left\{\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{B}] - \frac{\mathfrak{q}}{c^2}(\mathfrak{E}\mathfrak{q})\right\} \\ &+ \frac{e}{m}(1/3 + s)\left\{\mathfrak{P} - \frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{M}] - \frac{\mathfrak{q}}{c^2}(\mathfrak{P}\mathfrak{q})\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{44'}$$

Wir integrieren diese Gleichung von einem Zeitpunkt t bis zu einer unmittelbar nächst liegenden Zeit $t + \tau$, indem wir die Größen auf der rechten Seite der Gleichung annäherungsweise als konstant ansehen. Für die Geschwindigkeit $\mathfrak{q}_r$ zur Zeit $t + \tau$ finden wir dann

$$\begin{aligned} \mathfrak{q}_r = \frac{d\mathfrak{r}}{d\tau} = \mathfrak{q} &+ \frac{e}{m}\left\{\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{B}] - \frac{\mathfrak{q}}{c^2}(\mathfrak{E}\mathfrak{q})\right\}\tau \\ &+ \frac{e}{m}(1/3 + s)\left\{\mathfrak{P} - \frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{M}] - \frac{\mathfrak{q}}{c^2}(\mathfrak{P}\mathfrak{q})\right\}\tau. \end{aligned}$$

Durch nochmalige Integration dieser Gleichung nach τ von 0 bis δt unter der gleichen Annahme wie vorher erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \delta\mathfrak{r} - \mathfrak{q}\,\delta t &= \frac{e}{m}\frac{\delta t^2}{2}\left\{\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{B}] - \frac{\mathfrak{q}}{c^2}(\mathfrak{E}\mathfrak{q})\right\} \\ &+ \frac{e}{m}\frac{\delta t^2}{2}(1/3 + s)\left\{\mathfrak{P} - \frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{M}] - \frac{\mathfrak{q}}{c^2}(\mathfrak{P}\mathfrak{q})\right\}, \end{aligned}\right\} \tag{45}$$

wo $\delta\mathfrak{r}$ die Verschiebung des Ions während der Zeit δt bedeutet.

Die vektorielle Multiplikation des Ausdrucks (45) mit $\mathfrak{q}$ ergibt noch

$$[\delta \mathfrak{r}, \mathfrak{q}] = \frac{e}{m}\frac{\delta t^2}{2}[\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{B}], \mathfrak{q}] + \frac{e}{m}\frac{\delta t^2}{2}(1/3 + s)[\mathfrak{P} - \frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{M}], \mathfrak{q}]. \quad (46)$$

Wir wollen nun unter $\delta \mathfrak{r}$ bzw. δt diejenige räumliche bzw. zeitliche Verschiebung verstehen, die das betreffende Ion gegenüber seinem normalen Zustande zu erleiden hat, um den wirklichen polarisierten Zustand der Materie zu realisieren, d. h. diejenigen, die in den Formeln (26) vorkommen. Die Einsetzung von (45) und (46) in die letzteren ergibt

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{P} &= \Sigma \frac{Ne^2}{m}\frac{\delta t^2}{2}\Big\{\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{B}] - \frac{\mathfrak{q}}{c^2}(\mathfrak{E}\mathfrak{q}) \\ &\quad + (1/3 + s)\Big(\mathfrak{P} - \frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{M}] - \frac{\mathfrak{q}}{c^2}(\mathfrak{P}\mathfrak{q})\Big)\Big\}, \\ \mathfrak{M} &= \frac{1}{c}\Sigma \frac{Ne^2}{m}\frac{\delta t^2}{2}\Big[\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{B}] + (1/3 + s)\Big(\mathfrak{P} - \frac{1}{c}[\mathfrak{q}\mathfrak{M}]\Big), \mathfrak{q}\Big]. \end{aligned}\right\} \quad (47)$$

Die entsprechenden, im gestrichenen System geltenden Gleichungen kann man ohne weiteres hinschreiben.

Wir führen hier die übliche Annahme ein, daß die Ionen in variiertem Zustande nur unmerklich wenig zur Entstehung des elektrischen Leitungsstroms beitragen, da sie meistens mit den materiellen Molekülen gebunden sind. Wir können dann offenbar in den Ausdrücken für $\mathfrak{P}'$ und $\mathfrak{M}'$ bloß diejenigen Glieder, welche Komponente von $\mathfrak{q}'$ nur in gerader Ordnung (inkl. Null) enthalten, beibehalten, während alle anderen Glieder durch Summierung über alle Ionen verschwinden müssen. Indem wir übrigens beachten, daß bei isotropen Körpern die Mittelwerte einer geraden Potenz der Komponenten von $\mathfrak{q}'$ der Ionen einer bestimmten Art nach verschiedenen Richtungen einander gleich sein sollen, erhalten wir in Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung als $\frac{\mathfrak{q}'^2}{c^2}$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{P}' &= \frac{\Sigma \frac{N'e'^2}{m'}\frac{\delta t'^2}{2}\left(1 - \frac{\mathfrak{q}'^2}{3c^2}\right)}{1 - (1/3 + s)\Sigma \frac{N'e'^2}{m'}\frac{\delta t'^2}{2}\left(1 - \frac{\mathfrak{q}'^2}{3c^2}\right)}\mathfrak{E}', \\ \mathfrak{M}' &= \frac{\Sigma \frac{N'e'^2}{m'}\frac{\delta t'^2}{3}\frac{\mathfrak{q}'^2}{c^2}}{1 + (1/3 + s)\Sigma \frac{N'e'^2}{m'}\frac{\delta t'^2}{3}\frac{\mathfrak{q}'^2}{c^2}}\mathfrak{B}', \end{aligned}\right\} \quad (48)$$

mit der Abkürzung

$$m' = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{\mathfrak{q}'^2}{c^2}}}. \tag{49}$$

Setzt man

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{1 + (2/_3 - s)\,\Sigma \frac{N' e'^2}{m'} \frac{\delta t'^2}{2} \left(1 - \frac{\mathfrak{q}'^2}{3c^2}\right)}{1 - (1/_3 + s)\,\Sigma \frac{N' e'^2}{m'} \frac{\delta t'^2}{2} \left(1 - \frac{\mathfrak{q}'^2}{3c^2}\right)}, \\ \mu &= \frac{1 + (1/_3 + s)\,\Sigma \frac{N' e'^2}{m'} \frac{\delta t'^2}{3} \frac{\mathfrak{q}'^2}{c^2}}{1 - (2/_3 - s)\,\Sigma \frac{N' e'^2}{m'} \frac{\delta t'^2}{3} \frac{\mathfrak{q}'^2}{c^2}}, \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

so geht (48) über in

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{P}' &= (\varepsilon - 1)\,\mathfrak{E}', \\ \mathfrak{M}' &= (\mu - 1)\,\mathfrak{H}', \end{aligned}\right\} \tag{51}$$

wie bekannt.

§ 8. Die ponderomotorische Kraft und die Joulesche Wärme.

Es sind verschiedene Ausdrücke für die ponderomotorische Kraft bisher schon von mehreren Physikern angegeben worden, man weiß aber nicht, welcher von ihnen sich als ein endgültiger bewähren wird. Soweit die Theorie nur phänomenologisch entwickelt wird, ist bei der Ableitung des Kraftausdrucks in der Tat eine gewisse Willkür vorhanden und daher hat man immer eine gewisse Annahme einzuführen. So verlangte z. B. Abraham[1]) die vollkommene Symmetrie des vierdimensionalen Tensors des elektromagnetischen Feldes, woraus sich die bekannte, von v. Laue[2]) als den Satz der Trägheit der Energie bezeichnete Beziehung zwischen dem Energiestrom und der Bewegungsgröße ergibt, während Minkowski[3]) und ich[4]) dagegen das Postulat der Relativität bevorzugten. Wenn ich nun auch meine frühere Ableitung des Kraftausdrucks, die durch Transformation der Energiegleichung des mitbewegten Systems auf das nicht mitbewegte System erzielt wurde, schon als einheitlich in der Relativitätselektrodynamik zugestehen möchte, habe ich doch eine andere gründliche Ableitung desselben gesucht und ich sehe nun, daß es gelungen ist, erstens die auf Körper wirkende Kraft durch Summierung der auf einzelne Ionen

1) M. Abraham, Rendiconti Circ. mat. Palermo **28**, 1, 1909; **30**, 33, 1910.
2) M. v. Laue, Das Relativitätsprinzip, 2. Aufl. (1913), S. 164.
3) H. Minkowski, l. c.
4) J. Ishiwara, Proc. Tôkyô math.-phys. Society l. c.; dieses Jahrb. l. c.

wirkenden elementaren Kräfte zu ermitteln, und zweitens sie aus der elektronentheoretischen Bestimmung des Wertes der Wirkungsgröße mittels des Wirkungsprinzips folgen zu lassen.

Es handle sich zunächst in diesem Abschnitt um die direkte Berechnung der ponderomotorischen Kraft durch Summierung der elementaren Kräfte $\mathfrak{k}$, die auf einzelne Ionen wirken. Nach (37) ist die gesamte, pro Volumeneinheit ausgeübte elektromagnetische Viererkraft

$$\boldsymbol{K}^{(e)} = \Sigma N \boldsymbol{k} = \Sigma \frac{Ne}{c} (\boldsymbol{q} \boldsymbol{F}) + \Sigma \frac{Ne}{c} (1/3 + s)(\boldsymbol{q} \boldsymbol{G}). \tag{52}$$

Das letzte Glied des Ausdrucks entspricht derjenigen Kraft, die auf den betrachteten Teil des Körpers wegen der durch Erregung des elektromagnetischen Feldes hervorgebrachten Deformationen einwirkt. Wir wollen hier aber einstweilen vom Einfluß der Deformation auf die elektromagnetischen Konstanten absehen; wir nehmen also an, daß die Dielektrizitätskonstante und die magnetische Permeabilität bei Einwirkung verschiedener elektromagnetischer Felder unverändert bleiben. Unter dieser Annahme muß das genannte Glied verschwinden und der Ausdruck für $\boldsymbol{K}^{(e)}$ geht dann nach (18) über in

$$\boldsymbol{K}^{(e)} = (\boldsymbol{P} \boldsymbol{F}) + (\mathbf{Div}\, \boldsymbol{G}, \boldsymbol{F}). \tag{53}$$

Bezeichnen wir nun die resultierende ponderomotorische Kraft mit $\boldsymbol{K}$ und den Tensor mit $\boldsymbol{T}$, so muß die Beziehung bestehen:

$$\int_{\Sigma} \boldsymbol{K}^{(e)} d\Sigma = \int_{\Sigma} \boldsymbol{K} d\Sigma + \int_{S} (\boldsymbol{T}, \boldsymbol{n}) dS. \tag{54}$$

Hier bedeutet Σ einen Bereich der vierdimensionalen Welt, S seine dreidimensionale Begrenzung und $\boldsymbol{n}$ den Einheitsvierervektor nach der Richtung der äußeren Normale des Elements dS.

Es erweist sich nun durch partielle Integration

$$\int_{\Sigma} (\boldsymbol{F}, \mathbf{Div}\, \boldsymbol{G}) d\Sigma = 1/2 \int_{\Sigma} (\boldsymbol{G} \diamond \boldsymbol{F}) d\Sigma$$
$$- \int_{\Sigma} (\boldsymbol{G}^*, \mathbf{Div}\, \boldsymbol{F}^*) d\Sigma - \int_{S} ([[\boldsymbol{F} \boldsymbol{G}]], \boldsymbol{n}) dS\,^{1)},$$

und auch

$$1/4 \int_{\Sigma} \diamond_j (\boldsymbol{F} \boldsymbol{G}) d\Sigma = 1/4 \int_{S_j} (\boldsymbol{F} \boldsymbol{G}) dS_j$$
$$= 1/2 \int_{S_j} ([[\boldsymbol{F} \boldsymbol{G}]]_{jj} + [[\boldsymbol{G}^* \boldsymbol{F}^*]]_{jj}) dS_j$$

für eine beliebige Richtung j.

---

1) $(\boldsymbol{G} \diamond \boldsymbol{F})$ drückt einen Vierervektor aus, dessen Komponente nach der Richtung j gegeben ist, durch

$$(\boldsymbol{G} \diamond_j \boldsymbol{F}) = \sum_h \sum_k (\boldsymbol{G}_{hk} \diamond_j \boldsymbol{F}_{hk}).$$

Da aber

$$\tfrac{1}{2}(\boldsymbol{G} \diamond \boldsymbol{F}) - \tfrac{1}{4} \diamond (\boldsymbol{F}\boldsymbol{G}) = \tfrac{1}{4}\{(\boldsymbol{G} \diamond \boldsymbol{F}) - (\boldsymbol{F} \diamond \boldsymbol{G})\},$$

$$-\int\limits_S ([[\boldsymbol{F}\bar{\boldsymbol{G}}]], \boldsymbol{n})_j\, dS + \tfrac{1}{2}\int\limits_{S_j} ([[\boldsymbol{F}\boldsymbol{G}]]_{jj} + [[\boldsymbol{G}^*\boldsymbol{F}^*]]_{jj})\, dS_j$$

$$= \tfrac{1}{2}\int\limits_S ([[\boldsymbol{G}^*\boldsymbol{F}^*]] - [[\boldsymbol{F}\boldsymbol{G}]], \boldsymbol{n})_j\, dS$$

ist, so erhält man durch Addition der beiden eben erwähnten Formeln

$$\int\limits_\Sigma (\boldsymbol{F}, \operatorname{\mathbf{Div}} \boldsymbol{G})\, d\Sigma + \int\limits_\Sigma (\boldsymbol{G}^*, \operatorname{\mathbf{Div}} \boldsymbol{F}^*)\, d\Sigma = \tfrac{1}{4}\int\limits_\Sigma \{(\boldsymbol{G} \diamond \boldsymbol{F}) - (\boldsymbol{F} \diamond \boldsymbol{G})\}\, d\Sigma + \tfrac{1}{2}\int\limits_S ([[\boldsymbol{G}^*\boldsymbol{F}^*]] - [[\boldsymbol{F}\boldsymbol{G}]], \boldsymbol{n})\, dS,$$

oder mit Rücksicht auf (20) und (21)

$$\left.\begin{aligned} \int\limits_\Sigma (\boldsymbol{F}, \operatorname{\mathbf{Div}} \boldsymbol{G})\, d\Sigma &= \tfrac{1}{4}\int\limits_\Sigma \{(\boldsymbol{F} \diamond \boldsymbol{H}) - (\boldsymbol{H} \diamond \boldsymbol{F})\}\, d\Sigma \\ &+ \tfrac{1}{2}\int\limits_S ([[\boldsymbol{F}\boldsymbol{H}]] - [[\boldsymbol{H}^*\boldsymbol{F}^*]], \boldsymbol{n})\, dS. \end{aligned}\right\} \quad (55)$$

Wir können darum aus (53) und (54) mittels der Beziehung (55) schließen:

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{K} &= (\boldsymbol{P}\boldsymbol{F}) + \tfrac{1}{4}\{(\boldsymbol{F} \diamond \boldsymbol{H}) - (\boldsymbol{H} \diamond \boldsymbol{F})\}, \\ \boldsymbol{T} &= \tfrac{1}{2}\{[[\boldsymbol{F}\boldsymbol{H}]] - [[\boldsymbol{H}^*\boldsymbol{F}^*]]\}. \end{aligned}\right\} \quad (56)$$

Diese beiden Ausdrücke stimmen vollkommen mit den früher von mir angegebenen überein [1]).

Der Gleichung (53) entsprechen die folgenden dreidimensionalen Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{K}^{(e)} &= \mathfrak{E}(\varrho - \operatorname{div} \mathfrak{P}) + \frac{1}{c}\left[\mathfrak{J} + \mathfrak{v}\varrho + \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} + c \operatorname{Curl} \mathfrak{M}, \mathfrak{B}\right], \\ \mathfrak{K}_t^{(e)} &= \left(\mathfrak{E}, \mathfrak{J} + \mathfrak{v}\varrho + \frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t} + c \operatorname{Curl} \mathfrak{M}\right), \end{aligned}\right\} \quad (57)$$

deren physikalische Bedeutung man leicht interpretieren kann.

Es besteht, wie aus den beiden Gleichungen von (56) folgt, zwischen $\boldsymbol{K}$ und $\boldsymbol{T}$ die Beziehung:

$$\boldsymbol{K} = -\operatorname{\mathbf{Div}} \boldsymbol{T}. \quad (58)$$

Die Komponenten des Tensors $\boldsymbol{T}$ seien angedeutet durch das Schema:

$$\boldsymbol{T} = \left(\begin{pmatrix} -\mathfrak{T}, & ic\mathfrak{g} \\ \frac{i}{c}\mathfrak{S}, & -u \end{pmatrix}\right). \quad (59)$$

$\mathfrak{T}$ ist dann der Maxwellsche Tensor, $\mathfrak{g}$ die Impuls-, u die Energiedichte, $\mathfrak{S}$ der Energiestrom im elektromagnetischen Felde.

Bilden wir das über die ganze Begrenzung S eines vierdimensionalen Weltraums Σ erstreckte Integral:

---

1) J. Ishiwara, Ann. d. Phys. (4) 42, 986, 1913.

$$\int_S (\boldsymbol{Tn})\, \boldsymbol{v}\, dS = \int_S (\overline{\boldsymbol{T}}\boldsymbol{v})\, \boldsymbol{n}\, dS$$
$$= -\int_f \int_t (\mathfrak{S} + \overline{\mathfrak{T}}\mathfrak{v})_n\, df\, ic\, dt - ic \int_v (u - \mathfrak{g}\mathfrak{v})\, dv,$$

so drückt dieses Integral, wie aus dem letzt angegebenen Ausdrucke ersichtlich ist, den mit ic multiplizierten Überschuß der durch die Fläche f des betrachteten physikalischen Raumbereichs v während der Zeit t hineinströmenden über die innerhalb v enthaltenen elektromagnetischen Energie aus. Dasselbe muß also gleich der gesamten, in Σ entwickelten Energie von nichtelektromagnetischer Art sein, die als die Joulesche Wärme aufzufassen ist.

Die pro Volumen- und Zeiteinheit bezügliche Joulesche Wärme wird daher nach (58) bestimmt durch

$$Q = -(\boldsymbol{Kv}). \tag{60}$$

Setzt man den Wert von $\boldsymbol{K}$ aus (56) ein, so erhält man

$$Q = -(\boldsymbol{PF})\boldsymbol{v} - \tfrac{1}{4}\{\boldsymbol{F}(\boldsymbol{v}\diamond)\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}(\boldsymbol{v}\diamond\boldsymbol{F}\}. \tag{60'}$$

Man kann sich nun davon überzeugen, daß

$$-(\boldsymbol{PF})\boldsymbol{v} = \boldsymbol{\Sigma}\frac{Ne}{c}(\boldsymbol{q} - \boldsymbol{v},\ (\boldsymbol{vF})) = \mathfrak{J}(\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{B}]),$$

und bei einem isotropen Körper

$$\boldsymbol{F}(\boldsymbol{v}\diamond)\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}(\boldsymbol{v}\diamond)\boldsymbol{F} = 0$$ [1])

ist. Deshalb wird (60′)

$$Q = \mathfrak{J}(\mathfrak{E} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{B}]), \tag{61}$$

der bekannte Ausdruck für die Joulesche Wärme.

§ 9. Die elektromagnetische Wirkungsgröße.

Es ist wohl allgemein anerkannt, daß der Herleitung der elektromagnetischen Feldgleichungen (16) eine elektromagnetische Wirkungsgröße von der Größe:

$$-\tfrac{1}{4}(\boldsymbol{ff}) + (\boldsymbol{p\varphi}) \tag{62}$$

zugrunde gelegt werden kann, wobei $\boldsymbol{\varphi}$ das Viererpotential des Feldes $\boldsymbol{f}$ ist und der Gleichung

$$\boldsymbol{f} = \mathbf{Curl}\ \boldsymbol{\varphi} \tag{63}$$

genügt. Daß man unter Voraussetzung des Ausdrucks (62) für die elektromagnetische Wirkungsgröße aus dem allgemeinen Wirkungsprinzip nicht nur die Feldgleichungen (16), sondern auch den Ausdruck für die ponderomotorische Kraft und den für den Tensor bei den Vor-

1) Vgl. die gleichlautende Arbeit in „Science Reports of the Tôhoku Imperial University“ (Sendai).

gängen im reinen Vakuum vollständig ableiten kann, wurde neuerdings von E. Henschke[1]) gezeigt. Er hat dabei auch einen allgemeinen Ausdruck für die elektromagnetische Wirkungsgröße in ponderablen Körpern aufstellen wollen, indem er den Ausdruck (62) in phänomenologischer Weise verallgemeinert hat. Während er bei diesem Versuche allerdings an eine Schwierigkeit gestoßen ist, so daß ihm die Herleitung eines zulässigen Ausdrucks für die Kraft nicht gelungen ist und er also das Wirkungsprinzip selbst etwas zu modifizieren hatte, um daraus den Abrahamschen Kraftausdruck abziehen zu können, habe ich inzwischen in einer Arbeit[2]) gezeigt, daß unter Beibehaltung des eigenen Wirkungsprinzips und des zuerst von Henschke für die Wirkungsgröße angenommenen Ausdrucks (65) die Formeln (56) für die ponderomotorische Kraft und für den Tensor gefolgert werden können.

Dieselben Formeln haben wir im vorigen Paragraphen direkt elektronentheoretisch abgeleitet. Wir wollen uns jetzt am Schlusse der Arbeit noch einmal mit einer elektronentheoretischen Begründung des Ausdrucks für die elektromagnetische Wirkungsgröße beschäftigen.

Wir berechnen zunächst einen Bestandteil der elektromagnetischen Wirkungsgröße, der von den Feldern $\mathfrak{f}$ der einzelnen Ionen herrührt. Wir beachten dabei, daß jedes Feld $\mathfrak{f}$ zur Wirkungsgröße einen Beitrag von der Größe $-{}^1/_4(\mathfrak{f}\mathfrak{f})$, und daß jedes Paar Felder $\mathfrak{f}^{(1)}$ und $\mathfrak{f}^{(2)}$ wegen ihrer gleichzeitigen Existenz einen Beitrag von $-{}^1/_2(\mathfrak{f}^{(1)}\mathfrak{f}^{(2)})$ liefert. Der Mittelwert dieser Beträge über alle Ionen wird also gleich

$$-{}^1/_4(\bar{\mathfrak{f}}\bar{\mathfrak{f}}) = -{}^1/_4(\boldsymbol{F}\boldsymbol{F}).$$

Dem System kommt zweitens dadurch, daß ein Ion sich in einem elektromagnetischen Felde vom Potential φ befindet, eine elektromagnetische Wirkungsgröße von der Größe $\mathfrak{p}\varphi$ zu, worin $\mathfrak{p}$ das durch c dividierte Produkt aus der Ladungsdichte und der Vierergeschwindigkeit des Ions ist. Den Mittelwert dieser Größen findet man, wenn alle Ionen in normalem Zustande wären, offenbar gleich $(\boldsymbol{P}\boldsymbol{\Phi})$, wo unter $\boldsymbol{\Phi}$ der Mittelwert von φ zu verstehen ist.

Um die gesamte elektromagnetische Wirkungsgröße zu erhalten, muß man zu den beiden oben berechneten Anteilen noch die Zunahme

1) E. Henschke, Berl. Dissertation 1912; Ann. d. Phys. (4) **40**, 887, 1913.

2) J. Ishiwara, Ann. d. Phys., l. c.

hinzufügen, die sie durch Verschiebung der Ionen aus normalem Zustande erleidet.

Als erster Beitrag zu dieser Zunahme ist nun die Arbeit zu nennen, die bei Verschiebung $\delta \boldsymbol{r}$ der Ionen von den wirkenden elektromagnetischen Kräften $\overline{\overline{\boldsymbol{k}}}$ geleistet wird. Dieselbe beträgt pro Volumeneinheit

$$\Sigma N \int_0^{\delta r} (\overline{\boldsymbol{k}} d(\delta \boldsymbol{r}))\,.$$

Setzt man den Wert von $\boldsymbol{k}$ aus (37) ein, so wird

$$\left.\begin{aligned} \Sigma N \int_0^{\delta r} (\boldsymbol{k} d(\delta \boldsymbol{r})) &= \Sigma \frac{Ne}{c} \int_0^{\delta r} (\boldsymbol{q}\boldsymbol{F} + (1/3 + s)(\boldsymbol{q}\boldsymbol{G}),\ d(\delta \boldsymbol{r}))\\ &= 1/2\, \Sigma \frac{Ne}{c} \int_0^{\delta r} (\boldsymbol{F} + (1/3 + s)\boldsymbol{G},\ [d(\delta \boldsymbol{r}),\ \boldsymbol{q}])\\ &= 1/2 \int_0^{G} (\boldsymbol{F} + (1/3 + s)\boldsymbol{G},\ d\boldsymbol{G})\,. \end{aligned}\right\} \quad (64)$$

Beachtet man, daß das Produkt $(\boldsymbol{F}\boldsymbol{G})$ eine Invariante gegenüber der Raumzeittransformation ist, so kann man setzen:

$$\int_0^{G} (\boldsymbol{F} d\boldsymbol{G}) = \int_0^{G'} (\boldsymbol{F}' d\boldsymbol{G}')\,.$$

Daher erhält man nach Ausführung der Integration bei konstantem ε und μ

$$\int_0^{G} (\boldsymbol{F} d\boldsymbol{G}) = 1/2\, (\boldsymbol{F}\boldsymbol{G})\,,$$

und der Ausdruck (64) wird demnach

$$\Sigma N \int_0^{\delta r} (\boldsymbol{k} d(\delta \boldsymbol{r})) = 1/4\, (\boldsymbol{F} + (1/3 + s)\boldsymbol{G},\ \boldsymbol{G})\,. \qquad (64')$$

Zu diesem Werte sind endlich noch diejenigen Beträge der Wirkungsgröße zu addieren, die jeder durch unendlich kleine Verschiebung der Ionen in einem bestimmten physikalisch unendlich kleinen Volumen bedingten Zunahme der Polarisation $-(1/3 + s) d\boldsymbol{G}$ in Gegenwart der bereits durch Verschiebung aller übrigen Ionen bestehenden Polarisation $-\boldsymbol{G}$ zu verdanken sind. Die Summe aller dieser Beträge ist aber gleich

$$-1/2 \int_0^{G} (\boldsymbol{G},\ (1/3 + s) d\boldsymbol{G}) = -1/4\, (1/3 + s)(\boldsymbol{G},\ \boldsymbol{G})\,.$$

Bilden wir schließlich die Summe aller berechneten Anteile der elektromagnetischen Wirkungsgröße, so erhalten wir für sie den Wer

$$\boldsymbol{W} = -1/4\, (\boldsymbol{F}\boldsymbol{F}) + \boldsymbol{P}\boldsymbol{\Phi} + 1/4\, (\boldsymbol{F}\boldsymbol{G}) = -1/4\, (\boldsymbol{F}\boldsymbol{H}) + \boldsymbol{P}\boldsymbol{\Phi}\,. \quad (65)$$

Dieser Ausdruck ist nichts anders als der, den Henschke in der zitierten Arbeit angenommen hat, und aus dem ich mittels des Wirkungsprinzips die Formeln (56) abgeleitet habe.

§ 10. Zusammenfassung.

1. Auf Grund der Annahme der Ionenkonstitution der Materie sind sämtliche Gleichungen der Minkowskischen Elektrodynamik abgeleitet worden. Im Gegensatz zum Bornschen Ergebnisse lassen sich hier die üblichen Verknüpfungsgleichungen zwischen den elektromagnetischen Vektoren bewahren, die in allen berechtigten Systemen dieselbe Form beibehalten. Auch findet man bei uns für die dielektrische Polarisation und die Magnetisierung sehr einfache elektronentheoretische Deutungen.

2. Durch weitere Betrachtungen auf die Bewegung der Ionen unter Einfluß der elektromagnetischen Kraft wurde die Abhängigkeit des Leitungsstroms, der dielektrischen Polarisation und der Magnetisierung vom elektromagnetischen Felde abgeleitet, woraus man die elektronentheoretische Deutung der materiellen Konstanten erhalten kann.

3. Die elektronentheoretische Begründung des Ausdrucks für die ponderomotorische Kraft und für die Wirkungsgröße in den elektromagnetischen Vorgängen wurde dargestellt.

London, Dezember 1913.

(Eingegangen 16. Januar 1914.)

Über die Bindung der Atome, insbesondere der Kohlenstoffatome.

Von **A. F. Holleman.**

(Mit 1 Figur.)

Die gegenwärtige Theorie der Bindung der Atome nimmt an, daß sich auf der Oberfläche der Atome Anziehungspunkte oder Pole, von einer Anzahl gleich der Valenz des Elementes befinden. Wenn sich zwei Atome vereinigen, so nähern sich diese Anziehungspunkte einander. Dies drückt man durch einen einfachen Strich aus: O—O.

Ohne über die Natur dieser Anziehung etwas auszusagen, hat diese

Theorie immerhin der Chemie, insbesondere der organischen Chemie, ungeheure Dienste geleistet, weil sie es ermöglicht hat, den Bau von nahezu 150000 Kohlenstoffverbindungen zu mutmaßen und aufzuklären. Auch heute noch dient sie bei organischen Untersuchungen täglich als Führerin. Es ist sicherlich nicht überraschend, daß sich im Laufe der Zeit hier und da Erscheinungen gezeigt haben, die sich durch diese Theorie nur schwer erklären lassen. Ich will hier die Aufmerksamkeit auf die Razemisierung, auf die Umwandlung von Maleinkörpern in Fumarkörper und auf die Waldensche Umkehrung lenken. Bei allen diesen dreien muß man annehmen, daß von den an ein Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen oder Atomen zwei ihre Plätze wechseln. Die Schwierigkeit, die sich bei den beiden erstgenannten Reaktionen zeigt, besteht darin, daß sie größtenteils quantitativer Natur sind. Man sieht nun nicht ein, wie das möglich ist. Wenn beispielsweise die von Walden[1]) erhaltenen Bromsäuren bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe einiger Jahre sich von selbst in Razeme verwandeln, so ist schwer zu verstehen, daß sich HBr quantitativ von ihnen abtrennt und mit ihnen vereinigt, ohne daß sich der organische Rest ebenfalls mit sich selbst vereinigt und komplexe Verbindungen ergibt. Ebenso muß man bei der quantitativen Umwandlung der Allocinnaminsäure in Cinnaminsäure[2]) annehmen, daß die doppelte Bindung unterbrochen wird, und daß sich die beiden Teile des Moleküls von neuem vereinigen. Es bleibt unerklärlich, weshalb sich nicht gleichzeitig Stilben und Fumarsäure bilden. Was schließlich die Waldensche Umkehrung anlangt, so muß man noch weitere derartige Umlagerungen annehmen, und die Erscheinung wird hier dadurch verwickelter, daß diese Umlagerungen teilweise einseitig sein müssen.

Die eleganten Hypothesen, die Werner[3]) aufgestellt hat, um diese Schwierigkeiten zu umgehen, sind bekannt. Werner verwirft die Auffassung, daß die Anziehung der Atome in einigen Punkten ihrer Oberfläche konzentriert sei. Er setzt der Einfachheit halber die Atome als kugelförmig voraus und nimmt an, daß sich ihre Anziehung gleichmäßig über ihre ganze Oberfläche verteilt; aus diesem Grundgedanken leitet er dann die verschiedenen Erscheinungen der Stereochemie ab. Was beispielsweise die Razemisierung betrifft, so nimmt er an, daß die an das Kohlenstoffatom gebundenen Atome oder Gruppen sich auf der

---

1) Ber. D. Chem. Ges. **31**, 1419.
2) Ber. D. Chem. Ges. **23**, 512; A. 287, 15.
3) Siehe Werner, Lehrbuch der Stereochemie.

Oberfläche dieser Kohlenstoffatome bewegen können. Wenn zwei von ihnen ihre Plätze vertauschen, erhält man Razembildung usw. Es erübrigt also nur noch, anzunehmen, daß sich Atome oder Gruppen abspalten und dann in umgekehrter Anordnung mit dem Reste des Moleküls wieder vereinigen. Es findet einfach eine Verschiebung statt, welche zu dem quantitativen Verlauf der Razembildung usw. Anlaß gibt.

Von eben diesem Gesichtspunkt ausgehend haben Werner sowie E. Fischer auf sehr interessante Weise das Phänomen der Waldenschen Umkehrung erklärt.

Ohne die großen Verdienste dieser Erklärungen verkennen zu wollen, glaube ich doch, daß der Grundgedanke so viele Schwierigkeiten bietet, daß er nicht annehmbar ist.

Zunächst opfert Werner die Vierwertigkeit des Kohlenstoffes. Für ihn ist die Wertigkeit der Atome nur eine empirische Zahl, um auszudrücken, mit wieviel Atomen sich ein Atom verbinden kann. Er hält die Valenzhypothese mehr für eine Umschreibung als für eine Erklärung der beobachteten Tatsachen. Wenn ich bedenke, daß diese beiden Begriffe, nämlich „Umschreibung" und „Erklärung", ineinander übergehen, oder daß zum mindesten ihre Grenzen sehr unsicher sind, so scheint es mir, daß die Erklärung, welche die Vierwertigkeit des Kohlenstoffes für den Bau von Tausenden von Verbindungen liefert, diesen Namen ebenso gut verdient, wie beispielsweise die Vorstellung von Luftschwingungen die Schallerscheinungen erklären kann. Ohne die Hypothese von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffes würde es völlig unerklärlich sein, daß sich eine Menge Atomgruppen von sicherlich sehr verschiedener Größe niemals anders als zu vieren mit einem Atom Kohlenstoff verbinden sollen. Gerade diese Tatsache zwingt uns, die Vierwertigkeit anzunehmen.

Werner nimmt an, daß die an das Kohlenstoffatom gebundenen Atome und Gruppen im Gleichgewichtszustande eine solche Konfiguration um dieses annehmen, daß die Berührungspunkte ihrer Kugeln mit der Kugel des Kohlenstoffs die Ecken eines regelmäßigen Tetraeders bilden. Es scheint mir, daß dies nur in äußerst seltenen Fällen stattfinden wird. Die vier an den Kohlenstoff gebundenen Atome oder Gruppen ziehen sich nämlich auch gegenseitig an; das bewirkt, daß sie sich einander so weit wie möglich nähern müssen. Dann wird die tetraedrische Gruppierung um das Kohlenstoffatom im allgemeinen erhalten bleiben, obgleich diese Gruppierung nicht mehr die eines regelmäßigen Tetraeders ist. In diesem Falle aber würden wir bereits

Stereo-Isomerien vom Typus $C \cdot P_2 Q_2$ oder $C \cdot P Q_3$ haben, die niemals konstatiert worden sind.

In den Kohlenstoffketten, beispielsweise im Propan, können sich die Mittelpunkte der Kohlenstoffatome auf einer Geraden oder in den Ecken eines Dreiecks befinden. Im ersteren Falle wird ihre Stellung sehr instabil sein; der geringste Anstoß wird genügen, um diese zu verändern. Wenn sie sich in der zweiten Stellung befinden, wird die Anziehung der Atome 1 und 3 ihre Annäherung bewirken, so daß sich sehr leicht Derivate des Zyklopropans werden bilden müssen. Wenn die Kohlenstoffketten länger sind, wird man ebenfalls infolge der Anziehung der Kohlenstoffatome eine Anhäufung erhalten, und es ist nicht einzusehen, weshalb sich die Atome 1 und 5 leichter binden sollten als die übrigen.

Allerdings hat Werner eine Erklärung für die Baeyerschen Tensionen dadurch gegeben, daß er ein Streben der rings um das Kohlenstoffatom gebundenen Gruppen oder Atome annimmt, in die regelmäßige Tetraederstellung einzutreten. Diese Hilfshypothese ist aber nach dem Voraufgegangenen nicht annehmbar[1]).

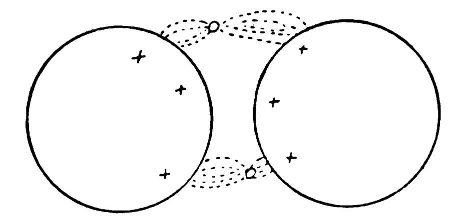
Was die Benzolformel angeht, so nimmt Werner an, daß die Mittelpunkte der sechs Kohlenstoffatome in einer und derselben Ebene liegen, und daß sich diese Mittelpunkte in den Ecken eines regelmäßigen Sechsecks befinden. Man sieht ohne weiteres, daß diese Anordnung sehr instabil ist, durchaus im Gegensatz zu der großen Stabilität, die das Benzol aufweist.

Es scheint mir, daß man die großen Vorteile der Wernerschen Gedanken beibehalten kann, ohne gezwungen zu sein, seine Grundhypothese anzunehmen, wenn man nämlich diese durch die Starkschen Hypothesen über die Konstitution der Atome ersetzt. Stark nimmt an, daß die Atome aus einer Kugel mit elektropositiver Ladung und aus Elektronen bestehen. Während der Durchmesser eines Atoms ungefähr 2×10^{-8} ist, beträgt der eines Elektrons nur 1×10^{-13}. Die Elektronen sind also gegenüber den Atomen sehr klein. Stark nimmt an, daß sich eine gewisse Anzahl dieser Elektronen auf der Oberfläche jener Kugeln befindet, welche letztere also eine im Vergleich zu den Elektronen beträchtliche Ausdehnung haben. Stark hat diesen Elektronen den Namen „Valenzelektronen" gegeben, weil er annimmt, daß ihre Anzahl gerade so groß ist wie die Valenz des Atoms.

1) Werner selbst erwähnt sie übrigens in seinem Buche (1904) nicht. Die erste Veröffentlichung stammt aus dem Jahre 1891.

Nach Stark erfolgt die Bindung zweier Atome auf folgende Weise: Die Kraftlinien eines Valenzelektrons sind zum Teil mit der positiven Kugel eines anderen Atoms verbunden, das sich dem Atom nähert, welches das Elektron trägt. Ein anderer Teil dieser Kraftlinien bleibt an diesem letzteren Atom haften. Die einfache Bindung zwischen zwei Atomen wird durch die Figur dargestellt. Diese Figur zeigt, daß jede positive Kugel einen Teil der Kraftlinien des dem anderen Atom angehörenden Elektrons aufnimmt, dergestalt, daß an der einfachen Bindung zwei Elektronen teilnehmen.

Der große Vorzug dieser Hypothese scheint mir in erster Linie darin zu liegen, daß sie eine völlig scharfe Vorstellung von der Natur und der Wirkung jener Kräfte gibt, welche die Bindung der Atome verursachen, während weder die gegenwärtigen Theorien noch die Wernersche über diesen Hauptpunkt etwas aussagen.



Wenn sich vier Elektronen auf der Oberfläche einer Kugel befinden, werden sie nur dann im Gleichgewicht sein, wenn sie infolge ihrer gegenseitigen Abstoßung so weit wie möglich voneinander entfernt angeordnet sein werden. Dann befinden sie sich aber in den Ecken eines regelmäßigen Tetraeders, dessen Mittelpunkt mit dem der Kugel zusammenfällt. Die Anordnung in einem regelmäßigen Tetraeder um das Kohlenstoffatom ist also eine unmittelbare Folgerung aus der Starkschen Hypothese.

Wenn man versucht, die Elektronen einander zu nähern, wird sich ihre Abstoßung dem widersetzen. Dadurch wird eine Kraft entstehen, die sie in ihre Gleichgewichtslage zurücktreiben wird.[1]) Eben diese Kraft nennt Baeyer die „Tension", die sich bei Doppelbindungen, bei zyklischen Verbindungen usw. zeigt.

Mehrere in der organischen Chemie auftretende Erscheinungen, beispielsweise die Anlagerungen an konjugierte Doppelbindungssysteme,

---

1) Stark gibt für diese Tension eine andere Erklärung, die mir weniger zwingend erscheint.

haben den Gedanken entstehen lassen, daß die Valenzen teilbar sein müssen. Thiele spricht von „partiellen Valenzen". Wenn man die Bindung der Atome als durch die Kraftlinien der Elektronen bewirkt ansieht, so ist diese Teilbarkeit durchaus klar, denn die Kraftlinien der Elektronen können jede Richtung im Raume rings um die Elektronen annehmen. H. Kauffmann hat bereits sein Augenmerk auf diese Folgerung gerichtet.[1])

Wir wollen nun sehen, wie die Erscheinungen der Razemisierung, der Umwandlung von Maleinkörper in Fumarkörper, und die Waldensche Umkehrung durch die Starksche Hypothese erklärt werden. Was die erstgenannte Erscheinung angeht, so können wir die Wernersche Erklärung unverändert beibehalten. Die Elektronen können sich auf der Kugeloberfläche des Kohlenstoffatoms verschieben, und mit ihnen werden sich naturgemäß die Atome oder Gruppen verschieben, die durch die Kraftlinien daran gebunden sind. Auch hier löst sich, wie nach der Wernerschen Hypothese, von dem Kohlenstoffatom nichts ab, sondern die Razemisierung erfolgt einfach durch den Plätzewechsel der Atome oder Gruppen.

Die Erklärung der Umwandlung von Maleinverbindungen in Fumarverbindungen geht somit in einen Plätzewechsel über, mag dieser nun zwischen den beiden Gruppen oder Atomen erfolgen, die an eines der Kohlenstoffatome gebunden sind, oder zwischen den vier Elektronen, die bei einer Doppelbindung mitspielen.

Was die Waldensche Umkehrung anlangt, so läßt sich auf sie gerade so gut die Fischersche Erklärung anwenden wie die Wernersche. Wir wollen den Fall der α-Brompropionsäure betrachten, die von Ammoniak angegriffen wird. Wenn die Bindung zwischen dem Brom und dem Kohlenstoff unterbrochen wird, ist an dem Kohlenstoff ein Elektron vorhanden, das nicht an ein anderes Atom gebunden ist. Dasselbe gilt für die Gruppe NH_2, die entstanden ist, weil sich ein Wasserstoffatom von NH_3 mit dem Brom verbunden hat. Nach dem Fortgange des Broms besteht also die Möglichkeit, daß NH_2 seinen Platz einnimmt. Dann findet keine Inversion statt. Andererseits besteht die Möglichkeit, daß eine der Gruppen CH_3, CO_2H, oder auch H — mit den beiden Elektronen, die ihre Bindung mit dem zentralen Kohlenstoffatom bewirken — an den Platz getrieben wird, den zuvor das Brom innegehabt hat. Dann muß sich das Elektron des Kohlenstoffs, das bisher das Brom gebunden hatte, verschieben; dadurch, daß

1) Hugo Kauffmann, Die Valenzlehre, Stuttgart 1911, S. 533.

es sich an die Gruppe NH_2 bindet, wird eine Inversion bewirkt. Die Wernersche Erklärung nimmt folgende Gestalt an: Wir wollen wieder die Bildung von Anilin auf Kosten der α-Brompropionsäure betrachten. Wenn die Gruppe NH_2 mittels des verfügbaren Elektrons des Stickstoffs das Kohlenstoffatom an der Seite angreift, die der Seite, an der sich das Bromatom befindet, diametral entgegengesetzt ist, so muß das Elektron des Stickstoffs die anderen Elektronen abstoßen. Dann kann auch das Elektron des Kohlenstoffs, das zuvor das Brom gebunden hatte, nicht mehr an seinem Platze bleiben; es wird sich gegen die Gruppe NH_3 hin verschieben und diese binden.

Es gibt noch andere Erscheinungen, welche die Starksche Hypothese zu erklären vermag. Weil die einfache Bindung zwischen zwei Atomen nach dieser Theorie die Mitwirkung zweier Elektronen verlangt, könnte man an der Möglichkeit der freien Drehung zweier Kohlenstoffatome um ihre gemeinsame Achse zweifeln, einer Drehung, die jedoch durch die Tatsache gefordert wird, daß man keine Isomeren von Verbindungen beispielsweise vom Typus $Cabc - Ca_2b$ kennt. Betrachtet man die Sache indessen näher, so bemerkt man leicht, daß dem nicht so ist, weil eine Drehung der Kohlenstoffatome (oder vielmehr der an diese gebundenen Gruppen) in dem erwähnten Sinne die Stellung, welche die an sie gebundenen Gruppen einnehmen, gegenüber den die Bindung zwischen diesen Elektronen bewirkenden Elektronen nicht verändert. Das ist hingegen bei der Doppelbindung der Kohlenstoffatome der Fall.

Die einfache Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen (und ebenso zwischen anderen Atomen) kann eine außerordentlich verschiedene Stabilität zeigen. Zuweilen widersetzen sich diese Atome energisch ihrer Trennung, zuweilen wird ihre Bindung sehr leicht unterbrochen. Als Grenzfälle kann man einerseits Äthan, andererseits Hexaphenyläthan nennen. Die große Anhäufung von Elektronen in dieser letztgenannten Verbindung um die beiden zentralen Kohlenstoffatome erklärt diese auffallende Verschiedenheit.

Während also viele Tatsachen durch die Starksche Hypothese eine natürliche Erklärung finden, muß ich eine andere nennen, welche sie nicht aufzuklären vermag. Übrigens vermag dies auch weder die übliche Theorie, noch die Wernersche. Die Tatsache, die ich erwähnen will, ist die leichte Bildung von Doppelbindungen. In der Tat stellt man fest, daß die Abtrennung der Halogenwasserstoffsäuren, des Wassers und des Ammoniaks, immer an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen erfolgt. Um dies verständlich zu machen, nimmt man an,

daß eine Doppelbindung entsteht; das bedeutet aber, daß sich spontan eine Tension bildet, oder daß sich im Starkschen Sinne eine Anhäufung von vier Elektronen bildet, was sehr wenig wahrscheinlich ist. Wenn man andererseits die Bildung einer Doppelbindung nicht annehmen will, so würde kein Grund vorhanden sein, weshalb diese Abspaltung nicht auch an irgendwelchen beliebigen Kohlenstoffatomen in einer Kette erfolgen sollte.

Es bleiben noch die Folgerungen aus unserer Hypothese zu untersuchen, nämlich aus der Hypothese, daß sich die Valenzelektronen infolge ihrer Abstoßung bei anderen Atomen als denen des Kohlenstoffs so weit wie möglich voneinander entfernt auf der kugelförmigen Oberfläche der Atome anordnen.

Bei den zweiwertigen Atomen, wie beim Sauerstoff, müssen sich die beiden Valenzelektronen an den Enden eines Durchmessers anordnen. Hierdurch muß in der Carbonylgruppe eine Spannung entstehen, welche die große Leichtigkeit erklärt, mit der sie Additionsprodukte bildet.

Bei drei Valenzelektronen müssen diese die Ecken eines einem großen Kreise der Kugel einbeschriebenen gleichseitigen Dreiecks einnehmen. Diese Konfiguration kann die Isomerie der Oxime nicht erklären; diese verlangt, daß die Richtungen der drei Valenzen des Stickstoffs nicht in einer und derselben Ebene liegen. Diese Schwierigkeit verschwindet, wenn man den Stickstoff als fünfwertig ansieht. Dann kann die Konfiguration der fünf Valenzelektronen unter dem Einfluß ihrer gegenseitigen Abstoßung zwei Formen zeigen: 1. Drei von ihnen liegen so wie im vorigen Falle, und die beiden anderen befinden sich an den Enden eines senkrecht auf der Ebene des Dreiecks errichteten Durchmessers; 2. Vier Elektronen bilden ein Quadrat, dessen Ecken auf einem kleinen Kreise liegen, während sich das fünfte Elektron am Ende eines auf der Ebene des Quadrates senkrechten Durchmessers befindet. Man erhält also dieselben Konfigurationen, die schon auf Grund rein chemischer Betrachtungen für die Valenzen des fünfwertigen Stickstoffs vorgeschlagen worden sind, mit allen ihren Vorzügen und Nachteilen.

Es ist ferner wichtig, die Konfiguration abzuleiten, welche sechs Valenzelektronen infolge ihrer gegenseitigen Abstoßung auf einer Kugel annehmen werden, weil die Wernersche Koordinativzahl für gewisse Atome sechs ist, das heißt, weil er annimmt, daß sechs Atome unmittelbar an ein Atom gewisser Metalle, wie Kobalt, Nickel, Chrom usw. gebunden sein können, eine Annahme, aus der er die Möglichkeit von

Stereo-Isomeren abgeleitet hat, die er später isoliert hat. Werner nimmt an, daß sich diese sechs Atome an den Ecken eines regelmäßigen Oktaeders befinden. Das ist genau die Stellung, welche die sechs Valenzelektronen einnehmen müssen.

Amsterdam, im Mai 1913. Organisch-chemisches Laboratorium der Universität.

(Nach einem Sonderabdruck von Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique, **32**, 175—183, 1913 aus dem Französischen übersetzt von Max Iklé).

(Eingegangen 15. Januar 1914.)

Folgerungen aus einer Valenzhypothese. III[1]). Natürliche Drehung der Schwingungsebene des Lichtes.

Von **J. Stark.**

(Mit 8 Figuren.)

§ 1. Problem. — Aus der Erscheinung der natürlichen Drehung der Polarisations- bzw. Schwingungsebene des Lichtes zogen J. H. van't Hoff und Le Bel den Schluß, daß vier verschiedene mit einem Kohlenstoffatom verbundene Radikale und demnach die vier Kohlenstoffvalenzen selber im „Raume" oder in drei Dimensionen angeordnet sind. Die prinzipielle Bedeutung dieser Folgerung war der Grund des Aufsehens und der befruchtenden Wirkung der van't Hoff-Le Belschen chemischen Theorie der natürlichen Drehung.

Seit dem Erscheinen der van't Hoffschen Broschüre „La chimie dans l'espace" (1875) sind nun nahezu vier Jahrzehnte verstrichen. In dieser Zeit hat sich die Stereochemie zu einem umfangreichen Zweig der Chemie entwickelt und einen gewissen Abschluß erreicht. Dies kommt schon darin zum Ausdruck, daß allein in deutscher Sprache fünf umfangreiche Lehrbücher über Stereochemie erschienen sind.

1) I u. II: dieses Jahrbuch **9**, 15 u. 188, 1912.

Nimmt man eines dieser vorzüglichen Werke in die Hand, so ist man erstaunt über die Masse experimentellen Materials, welches bis jetzt über die natürliche Drehung zusammengetragen worden ist.

Bei dieser ausgedehnten Entwicklung der Stereochemie glaubt man erwarten zu dürfen, daß auch der Vorgang der Drehung der Schwingungsebene von Lichtwellen bei ihrer Fortpflanzung in einem aktiven Körper zergliedert worden ist. Denn van't Hoff und Le Bel haben lediglich die phänomenologische Feststellung gemacht, daß Asymmetrie eines Moleküls und Aktivität gleichzeitig auftreten und jene die Vorbedingung von dieser ist. Auf den Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur und dem Kraftfeld der Lichtschwingungen sind sie nicht eingegangen.

Nun hat sich schon seit mehr als einem Jahrzehnt die Erkenntnis von dem elektromagnetischen Charakter der Lichtschwingungen eingebürgert. Wie erwiesen ist, schwingen in einer Lichtwelle längs der Achse ihrer Fortpflanzung senkrecht zu dieser elektrische und magnetische Kraftlinien hin und her. Sollen chemische Atome oder Moleküle oder soll insbesondere durch asymmetrische Bindung der vier Valenzen des Kohlenstoffatoms eine Beeinflussung des elektromagnetischen Feldes der Lichtwelle erfolgen, so müssen in den vier Kohlenstoffvalenzen gewisse elektromagnetische Felder ihren räumlichen Sitz haben oder, wenn sie nicht in ihnen selbst lokalisiert sind, müssen sie doch in ihrer Nähe sitzen und dann in einer bestimmten Weise mit ihnen gekoppelt sein.

Sieht man nun in der Literatur nach, ob ein Chemiker diese Folgerung zur Grundlage einer Theorie des Vorganges der natürlichen Drehung gemacht hat, so findet man überall nur Beschränkung auf die phänomenologische Auffassung von van't Hoff und Le Bel. Und der Chemiker mag das aufgeworfene Problem überhaupt ablehnen und seine Lösung dem Physiker mit dem Hinweis zuschieben, daß es sich um einen überwiegend physikalischen Vorgang handle.

Wendet man sich um Aufschluß über jenes Problem an die physikalische Literatur, so erlebt man wieder eine Enttäuschung. Zwar findet man in Lehrbüchern der Optik, z. B. in denjenigen von W. Voigt und von P. Drude, mathematische Formeln für die elektrische Kraft der elektromagnetischen Welle in aktiven Körpern und in diesen Formeln ein für den aktiven Körper zurechtgemachtes Glied, welches die Drehung der Schwingungsebene beim Vorwärtsschreiten der Lichtquelle ergibt. Aber so wertvoll diese mathematisch-theoretische Leistung ist, so wird sie doch manchen Physiker und vor allem den Chemiker nicht ganz befriedigen. Die mathematische Formel dieser Theorie ist nämlich nicht gegründet

auf eine anschauliche Vorstellung von der Art der Valenzfelder an dem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Nun mag aber in diesem Punkt der Physiker das Problem wieder an den Chemiker zurückschieben mit dem Hinweis darauf, daß die Erforschung der chemischen Valenz dessen Aufgabe sei.

Es ist richtig, ohne bestimmte Vorstellungen über die Natur der chemischen Valenzkraft läßt sich eine anschauliche Zerlegung des Vorganges der natürlichen Drehung nicht geben. Und einer jeden Valenzhypothese muß die Verpflichtung auferlegt werden, ihre Leistungsfähigkeit damit zu erweisen, daß sie eine ungezwungene Lösung des aufgeworfenen Problems liefert.

Nachdem die von mir aufgestellte Valenzhypothese [1]) in der Literatur einige Beachtung gefunden hat, halte ich die Zeit für gekommen, die Folgerungen aus ihr über die natürliche Drehung zu ziehen.

Gemäß dieser Hypothese wird die wechselseitige Verbindung von Atomen zu Molekülen durch die elektrischen Kraftlinien negativer Elektronen bewirkt, welche an der Oberfläche chemischer Atome gegenüber positiven Sphären liegen. Soweit diese Valenzelektronen nicht durch absorbierte Lichtschwingungen oder durch thermische zwischenmolekulare Stöße in Bewegung versetzt sind, befinden sie sich relativ zu den eigenen Atomen oder zu den an sie geketteten fremden Atomen in Ruhe. Die Valenzkraftfelder sind demnach in diesem Zustand rein elektrisch und ohne magnetische Kraftlinien.

Diese Folgerung ist bereits von Bedeutung. Sie ergibt nämlich ohne weiteres, daß die Valenzelektronen in dem normalen ruhenden Zustand nur von seiten des elektrischen Feldes einer sie treffenden Lichtwelle eine Kraft erfahren. Die Wechselwirkung zwischen den Valenzkraftfeldern eines aktiven Moleküls und dem elektromagnetischen Kraftfeld einer Lichtwelle ist demnach in erster Linie eine Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld an seinen Valenzelektronen und dem elektrischen Feld in der Lichtwelle; notwendig, aber erst verursacht durch diese Wirkung knüpft sich hieran eine Entwicklung eines magnetischen Feldes an den Valenzelektronen und dessen Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld der Lichtwelle gemäß der Maxwellschen Theorie.

Da es uns hier nur um die Gewinnung einer anschaulichen Vorstellung von dem Zustandekommen der natürlichen Drehung zu tun ist,

---

1) J. Stark, dieses Jahrbuch 5, 124, 1908. J. Stark, Die elementare Strahlung, S. Hirzel, Leipzig, 1911, S. 102.

nicht um eine mathematisch-quantitative Theorie, so können wir für das weitere von der Berücksichtigung der magnetischen Kraft in einer von einem aktiven Körper beeinflußten Lichtwelle absehen und uns auf die Betrachtung der elektrischen Kraft beschränken. Wenn darum im folgenden von der Schwingungsebene des Lichtes oder einer Lichtwelle die Rede ist, so ist damit ausschließlich die Schwingungsebene der elektrischen Kraft gemeint.

Um zu unserem Ziel, zur Gewinnung einer anschaulichen Vorstellung von der Einwirkung der Valenzen eines Moleküls auf die Schwingungsebene des Lichtes zu gelangen, müssen wir zunächst noch eine weitere Beschränkung in der Zerlegung der betrachteten Erscheinung vornehmen.

Im sichtbaren Spektrum, das hier allein in Betracht kommt, ist die Länge einer Welle groß im Verhältnis zu der linearen Abmessung eines Moleküls. Innerhalb des elektrischen Feldes einer halben Wellenlänge liegen darum sowohl in der Achse der Fortpflanzung als auch senkrecht dazu zahlreiche Moleküle eines aktiven Körpers, außer bei sehr großer Verdünnung. Die Drehung der Schwingungsebene des Lichtes ist darum im allgemeinen durch das Zusammenwirken zahlreicher Moleküle bedingt, sie ist eine endliche Wirkung, nicht ein elementarer Vorgang, der sich auf ein einziges Individuum beschränkt. Gleichwohl werden wir im Interesse der Anschaulichkeit und auf Kosten der Genauigkeit zunächst nur die Wechselwirkung zwischen einem einzigen aktiven Molekül und einer Lichtwelle ins Auge fassen. Nachdem wir so einen Einblick in das Wesen des Vorganges gewonnen haben, können wir die beobachtbare endliche Drehung als das Resultat des Zusammenwirkens zahlreicher Moleküle darstellen.

§ 2. Drehende Anordnung der Valenzfelder am aktiven Molekül und ihre Wirkung auf das elektrische Lichtfeld. — Gemäß der hier vorausgesetzten Valenzhypothese stehen an den chemischen Atomen negative Elektronen positiven Atomflächen gegenüber. Von den Elektronen gehen elektrische Kraftlinien aus und laufen mehr oder minder gekrümmt nach positiven Flächen des eigenen Atoms und im Molekül zum Teil nach einem fremden Atom. Wird von außen her in dem Kraftliniengebiet eines Valenzelektrons ein elektrisches Feld hergestellt, so werden durch dieses das Elektron in der einen Richtung der äußeren Kraftlinien und die zugeordnete positive Fläche in der entgegengesetzten Richtung relativ zueinander bis zu einem gewissen Abstand auseinandergezerrt, und es stellt sich in der Nähe des Elektrons durch Überlagerung der äußeren Kraftlinien und der verzerrten Valenzkraftlinien

ein elektrisches Feld her, das von dem äußeren Feld ohne die Wirkung des Valenzelektrons in der Weise abweicht, daß die Kraftlinien nach den Valenzkraftlinien zu gedreht erscheinen, soweit die Achsen der zwei Felder nicht zusammenfallen. Je weiter ein Valenzelektron relativ zu seinen positiven Flächen verschoben wird, auf ein desto größeres Raumgebiet erstreckt sich die von ihm veranlaßte Änderung des Kraftfeldes im Vergleich zu dem äußeren Feld ohne das Valenzelektron. Dies sind anerkannte Überlegungen.

Gehen wir nun von dem eben betrachteten Fall des elektrostatischen Feldes zur Betrachtung des längs einer Achse zeitlich fortschreitenden elektrischen Lichtfeldes über. Zur Erleichterung der Vorstellung wollen wir uns hierbei der zeichnerischen Darstellung in Fig. 1 bedienen. Die punktierte Achse soll senkrecht zur Zeichenachse stehen. Im Punkte 1 soll die Stärke des Valenzfeldes Null sein, soll indes von den über 2 und 3 nach 4 in der Horizontalebene bis zum Wert E_v

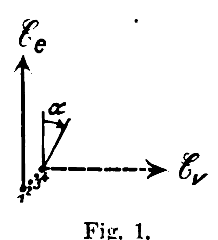


Fig. 1.

anwachsen und senkrecht zur punktierten Achse stehen. Diese werde nun zur Achse der Fortpflanzung einer geradlinig schwingenden Lichtwelle gemacht, und zwar soll diese von vorn nach hinten zur Zeichenebene laufen. Wenn der elektrische Lichtvektor im Punkt 1 anlangt und den Wert $\mathfrak{E}_e$ hat, soll er vertikal, also senkrecht zu $\mathfrak{E}_v$ stehen. Beim Einlaufen in das Valenzfeld verzerrt er dann dieses und setzt sich mit der an dem Feld geweckten Feldstärke zu einem Gesamtvektor zusammen, der nicht mehr genau vertikal steht; beim Fortschreiten des elektrischen Lichtvektors von Punkt 1 nach 2, von 2 nach 3, und weiter nach 4 wird er nach dem Valenzvektor zu im Sinne des Uhrzeigers mehr und mehr gedreht, bis zum Punkt 4 um den Winkel α.

In einem einzigen Valenzfeld erhalten wir somit dank seiner räumlichen Ausdehnung unter den gemachten Annahmen eine Drehung der Schwingungsebene des Lichtes. Indes würde ein ungeordnetes Aggregat von Molekülen mit je einem Valenzfeld keine endliche Drehung liefern. Denn die Lichtwelle würde ebenso viele nach einer Richtung

liegende Valenzfelder durchlaufen als nach der entgegengesetzten Richtung liegende Felder. Und die Gesamtwirkung der Valenzfelder auf die Schwingungsebene des Lichtes wäre darum Null.

Zu demselben Resultat kommen wir, wenn wir jedes Molekül mit zwei Valenzelektronen ausstatten. Ja selbst drei Valenzelektronen genügen noch nicht, um einem Aggregat zahlreicher derartiger Moleküle ein endliches Drehungsvermögen zu verleihen. Und gehen wir selbst zu vier Valenzelektronen an einem Molekül oder einem Atom über, so gewinnen wir eine endliche Drehung dann noch nicht, wenn wir die vier Valenzelektronen angenähert in einer Ebene anordnen, wie leicht zu sehen ist.

Die erste Bedingung für eine endliche Drehung an einem ungeordneten Aggregat zahlreicher Moleküle ist das Vorkommen von mindestens vier Valenzelektronen, die nicht in einer Ebene liegen,

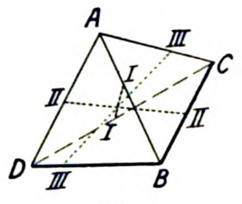


Fig. 2.

sondern in drei Dimensionen verteilt sind. Die zweite Bedingung ist, daß keine zwei dieser vier Valenzfelder übereinstimmen.

Es seien zunächst die Folgerungen aus dieser Voraussetzung gezogen. Zur Erleichterung der Anschauung bedienen wir uns wieder einer zeichnerischen Darstellung. In Fig. 2 seien vier Valenzelektronen in den vier Ecken eines asymmetrischen Tetraeders angeordnet gedacht. Um die Verschiedenheit der vier Valenzfelder voneinander und die Unregelmäßigkeit des Tetraeders anzudeuten, sind dessen vier Ecken mit den vier verschiedenen Buchstaben A, B, C, D bezeichnet. Wir legen zunächst eine punktierte Achse I von einem Punkt zwischen A und B nach einem Punkt zwischen C und D. Legen wir dann durch die Kante AB und die Achse I eine Ebene, so besitzt in dieser sowohl das Valenzfeld A als B eine merkliche Feldstärke, dagegen steht sie angenähert senkrecht zu den Valenzlinien von C und D. Umgekehrt enthält die Ebene durch die Kante C und D und die Achse I Valenzlinien von C und D und steht angenähert senkrecht zu derjenigen von A und B.

Um nun die Lichtfortpflanzung in der Achse I und ihre Beeinflussung durch die vier Valenzfelder A, B, C, D überblicken zu können, bedienen wir uns der zeichnerischen Darstellung in Fig. 3. In dieser sei die punktierte Achse I die Achse der Lichtwelle, diese laufe von Punkt 1 nach 4, also von vorne nach hinten. In Punkt 1 sei die senkrecht zur Achse I stehende Komponente der Stärke des Valenzfeldes A angetragen und außerdem, aber sachgemäß in entgegengesetzter Richtung die Stärke des Valenzfeldes B. Um schon an dem einzelnen Molekül das Resultat des Zusammenwirkens der zwei Valenzfelder im Aggregat zahlreicher Moleküle zu erhalten, schieben wir in dieser Weise die Ausgangspunkte der Vektoren der zwei Valenzfelder in einen Punkt zusammen. Desgleichen schieben wir in Punkt 4 der

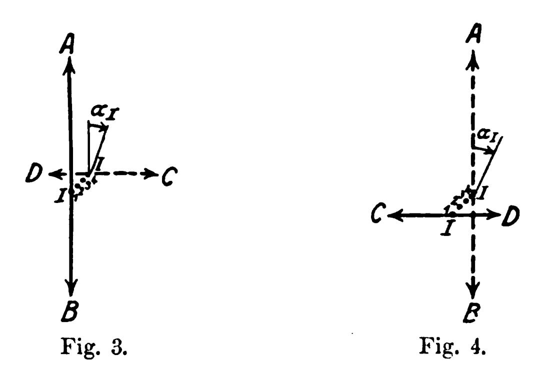


Fig. 3. Fig. 4.

Achse I die dazu senkrechten Vektoren der Valenzfelder C und D zusammen. Die Achse von C und D ist gemäß der angenommenen tetraedrischen Anordnung der vier Valenzelektronen nicht parallel der Achse von A und B. Um die Verschiedenheit dieser vier Felder untereinander auszudrücken, sind in der Figur die vier Vektoren ungleich groß gezeichnet.

Daß A größer ist als B, C größer als D, hat zur Folge, daß in der Wirkung auf den von außen kommenden Lichtvektor im Punkt 1 das Valenzfeld A, im Punkt 4 das Valenzfeld C überwiegt. Läuft darum von 1 der Lichtvektor entlang der Achse I nach Punkt 4, so wird er wie in Fig. 1 im Sinne des Uhrzeigers gedreht[1]). Ebenso hat, wie Fig. 4 ohne weiteres erkennen läßt, eine Rechtsdrehung der Schwingungsebene statt, wenn bei unveränderter Richtung der Licht-

1) Die elementare Drehung α_I ist der Deutlichkeit halber übertrieben groß gezeichnet.

welle das Molekül so gelagert ist, daß parallel der Achse I zuerst die Valenzfelder C und D, dann die Felder A und B von der Lichtschwingung erfaßt werden.

Ein Molekül mit vier verschiedenen tetraedrisch angeordneten Valenzfeldern besitzt also eine Hauptachse, längs welcher die Schwingungsebene des Lichtes eine Rechtsdrehung in demselben Sinne erfährt, mag das Molekül dem eintretenden Licht die eine oder die andere Seite der Achse zuwenden.

Nun ist an der Hand der Fig. 2 ohne weiteres zu sehen, daß ein Molekül von der Valenzstruktur außerdem noch zwei weitere derartige Hauptachsen besitzt, längs deren die Schwingungsebene des Lichtes bei der Fortpflanzung gedreht wird. In der Fig. 5 sind unter

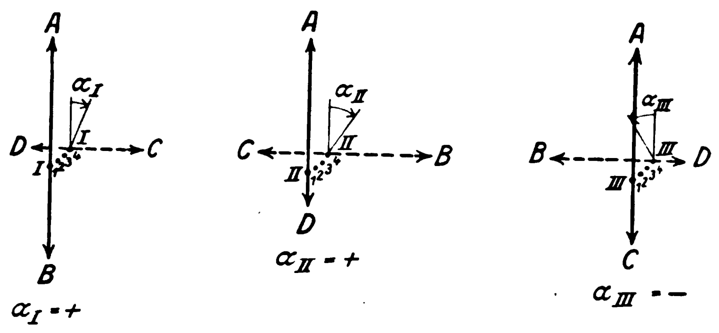


Fig. 5.

Wiederholung der Fig. 3 die Vektoren-Verhältnisse um diese drei Achsen zusammengestellt. Sie ist nach dem Vorhergehenden wohl ohne weiteres verständlich; wie sie erkennen läßt, hat in zwei Achsen die Drehung dasselbe positive, in der dritten Achse dagegen negatives Vorzeichen. Zwischen den drei Hauptachsen lassen sich natürlich noch andere Achsen durch das Molekül legen. In ihnen stellen die Drehungen Übergangswerte zwischen den drei Hauptdrehungen dar; es müssen darum unter ihnen auch Achsen vorkommen, in welchen die Drehung Null ist.

Nachdem wir im vorstehenden die elementaren lichtdrehenden Eigenschaften eines Moleküls von vier tetraedrisch angeordneten ungleichen Valenzfeldern aus anschaulich gemacht haben, können wir zur Betrachtung der endlichen Drehung durch ein Aggregat übergehen. Die aktiven Moleküle im Zustand der Lösung oder des Dampfes sind unregelmäßig in einem Aggregat angeordnet. Eine parallel einem Licht-

bündel durch das Aggregat gezogene Achse durchsetze nacheinander aktive Moleküle in allen möglichen elementaren Drehachsen, im Querschnitt des Lichtbündels werden an verschiedenen Stellen aktive Moleküle in verschiedenen Drehachsen durchlaufen. Hat indes eine Wellenebene des Lichtes eine endliche Strecke im aktiven Aggregat zurückgelegt, so haben alle Fasern des Lichtbündels die gleiche Zahl gleichartiger molekularer Erlebnisse durchgemacht, so daß trotz deren großer Zahl der Zustand im Querschnitt des Lichtbündels homogen ist. So haben die in der Lichtwelle schwingenden elektrischen Kraftlinien und mit ihnen auch die magnetischen längs jeder Faser des Lichtbündels dieselbe Anzahl von gleich großen elementaren Rechtsdrehungen und dieselbe Anzahl von gleich großen elementaren Linksdrehungen erfahren. In weitaus den meisten Fällen wird nun entsprechend der Summe der elementaren Hauptdrehungen ($+\alpha + \alpha_{II} - \alpha_{III}$) die Summe aus den Rechts- und Linksdrehungen von Null verschieden sein und ist sie positiv, so hat das Aggregat an der durch es gegangenen Lichtwelle eine endliche meßbare Rechtsdrehung hervorgebracht.

§ 3. **Einflüsse auf das Vorzeichen und die Größe der Drehung.** — Im vorstehenden ist die Hauptaufgabe der vorliegenden Mitteilung gelöst, es ist die elementare Wirkung der Valenzstruktur eines drehenden Moleküls auf das Lichtfeld zergliedert worden. Nunmehr sollen auf dem gewonnenen festen Grund einige theoretisch deutbare Einflüsse auf das Vorzeichen und die Größe der Drehung beleuchtet werden.

Zunächst ist folgendes klar. Werden an dem eben angenommenen asymmetrischen Molekül mit vier verschiedenen räumlich angeordneten Valenzfeldern zwei von ihnen oder die zwei mit ihnen verbundenen Radikale örtlich gegeneinander ausgewechselt, so entsteht ein isomeres asymmetrisches Molekül, dessen elementare drei Hauptdrehungen und dessen endliche Aggregatdrehung entgegengesetzt gleich derjenigen des zuvor betrachteten rechtsdrehenden Isomeren sind. Wir brauchen uns hier mit dem geometrischen Beweis dieser Folgerung nicht aufzuhalten; der Interessent wird ihn leicht selbst führen können, indem er in Fig. 2 zunächst C mit D vertauscht und dann für das so erhaltene asymmetrische Molekül die der Fig. 5 entsprechenden Vektor-Konstruktionen durchführt.

Werden zwei von den vier räumlich angeordneten Valenzfeldern gleich, etwa $C = D$, so ist die Asymmetrie des Moleküls verschwunden. Wie die für diesen Fall sich ergebenden Vektorbilder in Fig. 6 zeigen, hat zwar das Molekül noch zwei Hauptachsen mit von Null verschie-

denen Drehungen, indes sind diese entgegengesetzt gleich groß, während diejenige in der dritten Hauptachse Null ist. In einem ungeordneten Aggregat derartiger Moleküle ist darum die endliche Drehung Null, da in ihm ein Lichtstrahl ebensoviele Moleküle längs der Achse *I* wie längs der Achse *III* durchläuft. Ein drehendes Aggregat erhält man aus derartigen Molekülen nur durch einen geordneten kristallinischen Aufbau, indem man in diesem etwa die Achse *I* oder *III* aller Moleküle parallel stellt.

Wie erhält man eine räumliche Anordnung von vier ungleichen Valenzfeldern und so ein Molekül von asymmetrischer Valenzstruktur? Das einfachste Mittel hierfür ist, ein Atom von ursprünglich vier gleichartigen in drei Dimensionen angeordneten Valenzelektronen mit vier ungleichen Radikalen zu verbinden. Deren Verschiedenheit hat dann eine Verschiedenheit der Bindung oder Kraftlinien-Konfiguration zur

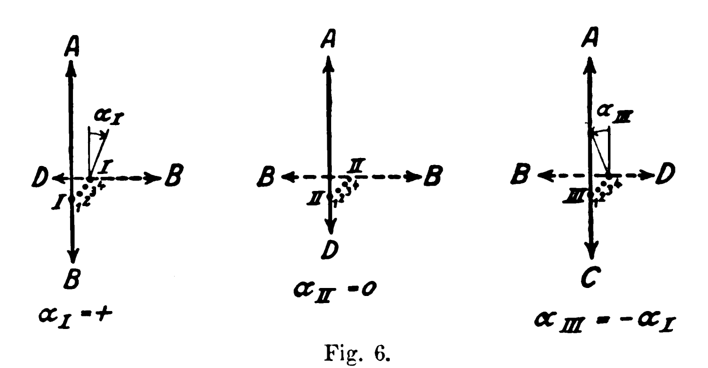


Fig. 6.

Folge und somit eine optisch drehende asymmetrische Valenzstruktur. Ein derartig verbundenes vierwertiges Atom können wir in Übereinstimmung mit dem üblichen Sprachgebrauch ein asymmetrisches Atom nennen.

Mit Bedacht ist in dem vorausgehenden Abschnitt allgemein von einem asymmetrischen Molekül gesprochen worden. Molekulare Asymmetrie infolge Asymmetrie in der Bindung eines vierwertigen Atoms ist zwar der häufigste und wichtigste Fall, aber doch nur ein Sonderfall. Auf Grund der obigen Entwicklungen ist ohne weiteres zu sehen, daß die vier räumlich angeordneten ungleichen Valenzfelder nicht notwendig demselben Atom anzugehören brauchen. Sie können auch verschiedenen Atomen desselben Moleküls angehören; wenn sie nur durch den Molekülverband in drei Dimensionen festgehalten und unter-



einander ungleich sind, ergeben sie molekulare Asymmetrie und somit optische Drehung. Es genügt wohl der Hinweis [1]), daß in neuerer Zeit in der Tat asymmetrische drehende Moleküle aufgefunden worden sind, die kein asymmetrisches Atom enthalten.

Die Feststellung, daß die Aktivität eines Moleküls die Folge des Zusammenwirkens von Valenzfeldern verschiedener Atome desselben Moleküls sein kann, führt zu einer anderen Folgerung aus unseren theoretischen Voraussetzungen. Wie mir scheint, geht die übliche Auffassung von der Aktivität des asymmetrischen C-Atoms bewußt oder unbewußt mehr oder minder klar dahin, daß sie ausschließlich eine Wirkung der vier C-Valenzen oder auch der vier an ihnen sitzenden Radikale sei. Das würde in der Sprache der hier vorausgesetzten Valenzhypothese bedeuten, daß sich die Drehung des asymmetrischen C-Atoms ausschließlich in den Valenzfeldern von dessen vier Valenzelektronen bzw. in den Valenzfeldern der vier Radikale abspiele und im ersten Fall die Mitwirkung der vier an sie gebundenen ungleichen Radikale auf ihren verschiedenen Einfluß auf die C-Valenzfelder sich beschränke. Eine derartige Auffassung wäre zu eng. Nach den obigen Entwicklungen ist die Mindestzahl von Valenzelektronen für Asymmetrie und optische Drehung eines Moleküls vier. Aber es können natürlich an der Asymmetrie noch mehr Valenzelektronen beteiligt sein, ja in den meisten Fällen nehmen an der Asymmetrie und der optischen Drehung Valenzfelder von acht Elektronen teil. Ist nämlich ein Radikal durch ein C-Valenzelektron an ein asymmetrisches C-Atom gebunden, so ist dieses gleichzeitig an ein Valenzelektron des Radikals gebunden. Verschiedenheit der vier Valenzfelder des C-Atoms ist also von einer Verschiedenheit der entsprechenden vier Valenzfelder der vier ungleichen Radikale begleitet.

Macht man sich dies klar und erinnert sich an das Vorkommen von drei elementaren Hauptdrehachsen am Molekül, so erkennt man, welch verwickelte konstitutive Funktion die an einem Aggregat allein beobachtbare endliche Drehung einer Molekülsorte ist; man wird den Versuch, die endliche Drehung von Molekülarten additiv aus Konstanten für verschiedene Radikale zu berechnen, von vornherein als aussichtslos aufgeben.

Daß die Drehung durch eine aktive Substanz bei gleicher Konzentration in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden groß ist, zeigt

1) Vgl. P. Lipp, Über molekulare Asymmetrie. Jahrb. d. Rad. u. E. 8, 275, 1911.

sich fast bei allen bekannten aktiven Körpern. Soweit hierbei das Vorzeichen der Drehung dasselbe bleibt, kann man bei der Deutung dieser Erscheinung mit dem Worte „sekundärer Einfluß des Lösungsmittels“ sich beruhigen. Nun gibt es aber auch mehrere Fälle, in welchen die Vorzeichen der Drehungen derselben Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln entgegengesetzt sind. Soll man zur Deutung dieser Erscheinung annehmen, daß die Auflösung der drehenden Substanz in dem einen Lösungsmittel an allen asymmetrischen Molekülen einen Platzwechsel zweier ungleicher Radikale zur Folge hat, ein Vorgang, der sich beim Auskristallisieren aus dem Lösungsmittel wieder umkehrt? Eine solche Annahme wird wohl kaum zugelassen werden. Ein derartiger Platzwechsel zweier Radikale infolge Auflösens oder Auskristallisierens findet so gut wie sicher nicht statt. Wie aber soll man sich dann erklären, daß ein und dasselbe asymmetrische Molekül seine optische Drehung umkehren kann ohne gleichzeitigen Platzwechsel seiner Radikale? Es fällt auf, daß diese Frage nicht mehr Beunruhigung in der stereochemischen Literatur hervorgebracht hat und daß man sich in der Hauptsache mit der Feststellung jener Erfahrung begnügt hat.

Aus der oben gegebenen Analyse ergibt sich nun ungezwungen eine Erklärung der Erscheinung, daß ein und dasselbe aktive Molekül ohne innermolekularen Platzwechsel entgegengesetzte Drehungen unter dem Einfluß verschiedener Lösungsmittel liefern kann. Bei der Verteilung von aktiven Molekülen zwischen die nichtaktiven Moleküle eines Lösungsmittels treten nämlich — darauf beruht ja nach meiner Valenzhypothese die Lösung eines Körpers in einem anderen — die an der Molekül-Oberfläche liegenden Valenzfelder der gelösten und der lösenden Moleküle in eine schwache wechselseitige Wirkung, indem sich die einen Enden einiger weniger Kraftlinien aus dem Molekül der einen Art lösen und an Moleküle der anderen Art heften. Durch eine derartige lockere Verbindung aktiver Moleküle mit lösenden Molekülen werden nun die an der optischen Drehung beteiligten Valenzfelder etwas geändert, sei es unmittelbar durch ihre eigene Beteiligung zwischen molekularen Bindungen, sei es mittelbar durch die Rückwirkung auf sie von seiten mit ihnen gekoppelter Valenzfelder, welche durch die Lösung beeinflußt werden, ohne selbst an der optischen Drehung teilzunehmen.

Die Beeinflussung der Valenzfelder und somit die elementaren Hauptdrehungen α_I, α_{II}, α_{III} einerseits durch das Lösungsmittel L', andererseits durch das Mittel L'' können nun derartig sein, daß α'_I,

α'_{II}, α'_{III} bzw. α''_{I}, α''_{II}, α''_{III} je das gleiche Vorzeichen haben, daß indes in L' die positiven, in L'' die negativen elementaren Drehungen überwiegend verstärkt werden, und die Verhältnisse können sich hierbei so einrichten, daß die endliche Drehung in L'' das entgegengesetzte Vorzeichen zu derjenigen in L' besitzt. Weil also ein jedes aktive Molekül außer der Drehung, welche es in einem Aggregat betätigt, noch an sich elementar das entgegengesetzte Drehungsvermögen besitzt, kann dieses bei einer Beeinflussung der drehenden Valenzfelder in der endlichen Beobachtung sich kund tun, ohne daß zwei der asymmetrisch angeordneten Radikale ihren Platz wechseln.

§ 4. Waldensche Umkehrung. — Der Vorgang des Platzwechsels zweier Radikale am asymmetrischen C-Atom verlangt eine Lösung und Neubindung der Kraftlinien in vier Valenzfeldern. Soweit er die Folge einer gleichzeitigen vollständigen Abtrennung der zwei Radikale oder einer innermolekularen Schwingung oder einer katalytischen Wirkung ist, sei er hier nicht theoretisch untersucht, da hierzu weiter ausgeholt werden müßte, als dem Rahmen der vorliegenden Mitteilung entspricht. Auch seien hier nicht alle Möglichkeiten anläßlich einer Substitution am asymmetrischen Atom behandelt, sondern nur der interessante Sonderfall, welcher unter dem Namen Waldensche Umkehrung bekannt ist. Seine Analyse ist wenig umständlich und läßt die aus unserer Valenzhypothese sich ergebenden Vorstellungen über asymmetrische Valenzstruktur von einer neuen Seite beleuchten. Dabei möchte ich der Kürze halber davon absehen, die Beziehungen der von mir gegebenen Auffassung zu Anschauungen anderer Autoren herauszustellen, zumal ja auch die von mir aufgestellte Valenzhypothese noch nicht so entwickelt ist, daß sie den Anspruch erheben dürfte, neben anderen theoretischen Anschauungen genannt zu werden, welche über die Waldensche Umkehrung mitgeteilt worden sind.

Aus den Darlegungen der vorausgehenden Abschnitte ergibt sich zunächst nachstehende Folgerung über die Wirkung einer Substitution auf das Vorzeichen der Asymmetrie oder optischer Drehung eines Moleküls. Wenn wir an einem asymmetrischen Molekül ein Radikal A' ersetzen durch ein anderes von außen kommendes Radikal A'', ohne daß die Radikale B, C, D ihren Platz am Molekül ändern, so braucht das Vorzeichen der Drehung des neuen Moleküls $A''BCD$ nicht notwendig immer dasselbe zu sein wie dasjenige der Drehung des Moleküls $A'BCD$. Denn durch die Substitution werden die elementaren Hauptdrehungen unter allen Umständen ihrer Größe nach geändert, ja sie können sogar ihr Vorzeichen umkehren, so daß die endliche Drehung

der Molekülart $A''BCD$ aus diesem oder auch jenem Grunde entgegengesetzt derjenigen von $A'BCD$ werden kann.

Die Umkehrung der Drehung eines Moleküls infolge einer Substitution an sich berechtigt also noch nicht ohne weiteres zu der Folgerung, daß sie von einem Platzwechsel zweier Radikale am asymmetrischen Molekül begleitet ist. Die besondere eine bestimmte Folgerung erlaubende Eigentümlichkeit der sogenannten Waldenschen Umkehrung besteht darin, daß l-Chlorbernsteinsäure durch AgO_2 in l-Apfelsäure, durch KOH dagegen in d-Apfelsäure verwandelt wird. Bei der einen oder bei der anderen Einführung von OH an die Stelle von Cl muß also die Substitution von einem Platzwechsel zweier Radikale begleitet sein.

Um kurz und bestimmt sein zu können, nehmen wir an, daß der Platzwechsel beim Übergang von der l-Chlorbernsteinsäure zur d-Apfelsäure stattfindet. Ferner soll an dem Platzwechsel der für das Radikal A' (Cl) eintretende Substituent A'' (OH) an dem Platzwechsel zusammen mit dem Radikal B beteiligt sein.

Es liegt auf der Hand, daß wir der Waldenschen Umkehrung nicht mit den üblichen Strich-Valenz-Formeln beikommen, nach welcher das Radikal A' durch eine „Einzelkraft" an das Molekül befestigt ist; ihr gemäß müßten wir bei der Substitution erst den Einzelkraftstrich durchbrechen und dann an sein eines Ende einen Einzelkraftstrich eines anderen Radikals ansetzen. Ein derartiges Verfahren führt unter keinen Umständen zu dem ins Auge gefaßten Platzwechsel.

Nach der von mir aufgestellten Valenzhypothese wird nun die Verbindung eines Radikals A' mit seinem Molekül durch zwei räumlich ausgedehnte Kraftfelder bewirkt, nämlich durch ein Feld elektrischer Kraftlinien, welche von einem Valenzelektron, etwa des C-Atoms nach positiven Sphären des Radikals A' laufen, und durch ein anderes Feld elektrischer Kraftlinien, welche sich von einem Valenzelektron des Radikals A' nach positiven Flächen des C-Atoms schlingen. Rein geometrisch genommen ohne Rücksicht auf die Natur der Kraftlinien, ist an dieser Vorstellung wichtig, die Einführung mehrerer Kraftlinien an der Stelle eines einzigen Valenzkraftstriches.

Der einfachste Fall von Zuordnung der Valenzelektronen des C-Atoms zu vier Radikalen besteht nun darin, daß ein jedes derselben seine Kraftlinien ausschließlich nur je einem Radikal zusendet. In diesem Fall entspricht die Anordnung der vier Radikale in den Punkten eines asymmetrischen Tetraeders angenähert der Wirklichkeit. Unsere Valenzhypothese läßt indes noch eine andere Möglichkeit zu. Es

können nämlich auch zwei Valenzelektronen des C-Atoms gleichzeitig Kraftlinien, wenn auch in verschiedener Zahl, sowohl dem Radikal A' wie dem Radikal B zusenden, so daß die Bestimmung der Lage von A' nicht ausschließlich durch ein einziges Valenzelektron möglich ist, sondern die Bezugnahme auf zwei andere Valenzelektronen erfordert. Zur Erleichterung der Vorstellung bedienen wir uns der zeichnerischen Darstellung in Fig. 7. a, b, c, d bedeuten darin die vier Valenzelektronen des C-Atoms; wir haben sie uns im Raume liegend zu denken, a und b etwa oberhalb, c und d unterhalb der Zeichenebene. Die Radikale A' und B — C und D sind nicht eingezeichnet — verbinden wir durch mehrere Kraftlinien mit den Valenzelektronen a und b und sehen dabei von der Einzeichnung der Valenzelektronen der Radikale A' und B ab. Die Mittelpunkte von A', B, a, b liegen natürlich im allgemeinen nicht in einer Ebene.

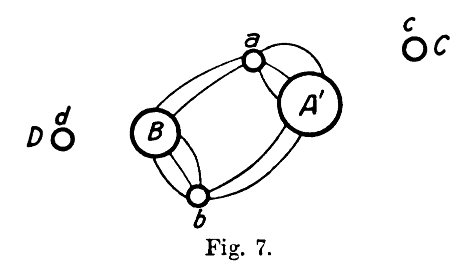


Fig. 7.

Die Substitution von A' durch A'' aus dem Molekül $A''R$ kann nun in folgender Weise vor sich gehen. Dieses Molekül tritt mit dem asymmetrischen Molekül $A'BCD$ in eine Wechselwirkung, indem es sowohl von A'' wie von R zunächst nur einige Kraftlinien frei macht und nach positiven Flächen von $A'BCD$ entsendet, dafür Kraftlinien von Valenzelektronen dieses Moleküls an sich zieht. Insonderheit mag zwischen A' und R ein solcher Kraftlinienaustausch dank dem Aufeinanderpassen ihrer Valenzfelder sich einstellen unter gleichzeitiger Verminderung der Kraftlinienzahl zwischen A' und dem asymmetrischen Molekül und der Kraftlinienzahl zwischen R_1 und A''. Halten wir in dieser Phase die Reaktion gedanklich für kurze Zeit fest, um uns zwei Möglichkeiten der vorstehenden Anlagerung von $A''R$ an $A'BCD$ klar zu machen.

Zwei Moleküle $A''R_1$ und $A''R_2$ mögen in der Weise verschiedene Valenzfelder haben, daß sich gemäß Fig. 8a $A''R_1$ leichter in dem Valenzfeld $aA(cC)$, gemäß Fig. 8b $A''R_2$ leichter in dem Valenzfeld

$bA'(cC)$ an das asymmetrische Molekül anlagert. In der ersten oben besprochenen Phase der Anlagerung hat dann A'' in dem einen Falle (Fig. 8 a) von seiten des Valenzelektrons a einige Kraftlinien, in dem anderen Falle (Fig. 8 b) von seiten des Valenzelektrons b einige Kraftlinien an sich gezogen. Diese zwei Arten von Anlagerung sind, um

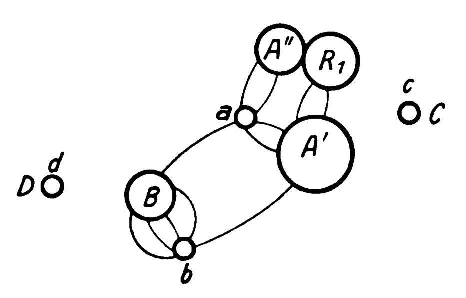


Fig. 8 a.

es ausdrücklich hervorzuheben, durch die Asymmetrie oder den Unterschied der zwei Valenzfelder $aA'(cC)$ und $bA'(cC)$, ferner durch einen darauf passenden Unterschied der Valenzfelder $A''R_1$ und $A''R_2$ bedingt.

Die zwei verschiedenen Anlagerungen haben einen verschiedenen

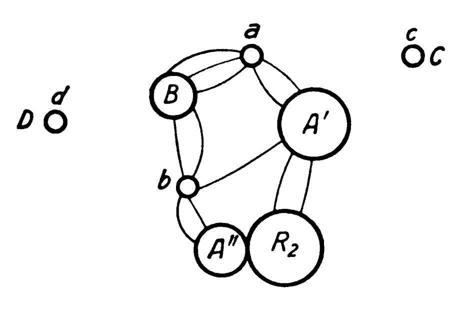


Fig. 8 b.

weiteren Verlauf der Reaktion zur Folge. Dieser Verlauf stellt sich von selbst oder unter der Nachhilfe der die Valenzfelder öffnenden innermolekularen Schwingungen in folgender Weise her. A' läßt noch mehr Valenzlinien nach a und b fahren unter Herstellung von Kraftlinien nach R_1 bzw. R_2. Im Falle der Fig. 8 a ziehen die freiwerdenden a-Kraft-

linien überwiegend A'', die freiwerdenden b-Kraftlinien B an sich und schließlich setzt sich A'' in der Nähe von a fest, B in der Nähe von b, nachdem B seinerseits noch a-Kraftlinien an A'' abgegeben hat und dafür mehr b-Linien als im Molekül $A'BCD$ an sich gezogen hat. Nach Ablösung des Moleküls $A'R_1$ ist dann das asymmetrische Molekül $(A''a)(Bb)CD$ gebildet.

Im Falle der Fig. 8 b zieht B die weiter freiwerdenden a-Kraftlinien ausschließlich oder überwiegend an sich und gibt dafür gleichzeitig b-Linien an A'' ab; infolgedessen schiebt es sich von b nach a fort, während gleichzeitig A'' in der Nähe von b sich festsetzt. Nach Ablösung des Moleküls $A'R_2$ ist dann das asymmetrische Molekül $(Ba)(A''b)CD$ gebildet, also die optische Umkehrung zu dem Molekül $(A''a)(Bb)CD$.

Es liegt auf der Hand, daß ebensowenig wie bei der Bildung des Moleküls $(Ba)(A''b)CD$ bei derjenigen von $(A''a)(Bb)CD$ das substituierte Radikal A'' genau an den Ort (Mittelpunkt an Mittelpunkt) des Radikals A' tritt. Es wird ja niemand die enge Auffassung vertreten, daß bei einer Substitution ein Radikal mit seinem Mittelpunkt genau an die Stelle eines anderen Radikals tritt.

Es genügt wohl, folgende Sonderfälle nur kurz zu erwähnen. Die Asymmetrie der Valenzfelder $aA'(cC)$ und $bA'(cC)$ kann derartig sein, daß ein jedes Substitutionsverfahren nur den einen Weg von $aA'(cC)$ nach $(A''a)(Bb)CC$ oder den anderen Weg von $bA'(cC)$ nach $(Ba)(A''b)CD$ einschlägt. Sie kann auch derartig gering sein, daß der eine Weg ebenso oft wie der andere oder nur überwiegend beschritten wird. Störend können in die Ordnung des oben beschriebenen Substitutionsverlaufes innermolekulare Schwingungen bei großer Amplitude oder auch Dissoziationen infolge molekularer Stöße (hohe Temperatur) eingreifen.

Aachen, Physik. Institut d. Techn. Hochschule, September 1913.

(Eingegangen 14. September 1913.)

Die Umwandlungen im aktiven Niederschlag des Aktiniums.

Von **E. Marsden** und **P. B. Perkins**.

(Mit 6 Figuren.)

Bekanntlich sind die „C"-Produkte der aktiven Niederschläge des Radiums und des Thoriums insofern anomal, als das Atom in beiden Fällen zwei verschiedene Umwandlungsmöglichkeiten besitzt, nämlich entweder unter Emission eines α-Teilchens oder unter Emission eines β-Teilchens zerfällt. Beim Thorium C ist die Chance für den Zerfall auf jedem der beiden Wege von derselben Größenordnung; aus diesem Grunde hat es sich als möglich herausgestellt, hier den Vorgang ziemlich weit in seinen Einzelheiten zu untersuchen, und dabei ist man zu nachstehendem Umwandlungsschema gelangt[1]):

$$Th\,Em \xrightarrow{\alpha(5{,}0)} Th\,A \xrightarrow{\alpha(5{,}7)} Th\,B \xrightarrow{\beta,\gamma} Th\,C \begin{cases} \xrightarrow{0{,}35\ \alpha(4{,}8)} Th\,D \xrightarrow{\beta,\gamma} ? \\ \xrightarrow{0{,}65\ \beta} Th\,C_2 \xrightarrow{\alpha(8{,}6)} ? \end{cases}$$

$Th\,Em$ 53 sk; $Th\,A$ 0,14 sk; $Th\,B$ 10,6 Std.; $Th\,C$ 60,5 min.; $Th\,D$ 3,07 min; $Th\,C_2$ 10^{-11} sk

Durch Analogieschlüsse hat man folgende Erzeugungsart für das Zweigprodukt Radium C_2 abgeleitet[2]):

$$Ra\,Em \xrightarrow{\alpha(4{,}16)} Ra\,A \xrightarrow{\alpha(4{,}75)} Ra\,B \xrightarrow{\beta,\gamma} Ra\,C_1 \begin{cases} \xrightarrow{0{,}0003\ \alpha(?)} Ra\,C_2 \xrightarrow{\beta} \\ \xrightarrow{0{,}9997\ \beta} Ra\,C' \xrightarrow{\alpha(6{,}94)} Ra\,D \longrightarrow u.s.w. \end{cases}$$

$Ra\,Em$ 3,85 Tage; $Ra\,A$ 3,0 min.; $Ra\,B$ 26,8 min.; $Ra\,C_1$ 19,5 min.; $Ra\,C_2$ 1,4 min.; $Ra\,C'$ 10^{-6} sk

Auf Grund der engen Analogie zwischen der Thoriumreihe und der Aktiniumreihe ist zu erwarten, daß Aktinium C ebenfalls zwei Umwandlungsarten aufweisen würde, und die vorliegenden Versuche wurden zu dem Zwecke angestellt, diesen Punkt zu prüfen[3]).

---

1) Marsden und Barratt, Phys. Zeitschr. **13**, 193, 1912. — Marsden and Darwin, Proc. Roy. Soc. (A) **87**, 17, 1912. — Marsden and Wilson, Phil. Mag. (6) **26**, 354, 1913.

2) K. Fajans, Phys. Zeitschr. **12**, 369, 1911; **13**, 699, 1912.

3) Der erste Teil dieser Versuche ist von Herrn R. H. Wilson und einem von uns ausgeführt worden, und die Ergebnisse sind in Nature **92**, 29, 11. Sept. 1913 kurz mitgeteilt worden.

Wie man bemerken wird, ist sowohl beim Thorium C wie beim Radium C der Zerfall in der Zweigreihe von der Emission eines α-Teilchens mit großer Reichweite begleitet; diese Reichweite beträgt im ersteren Falle 8,6 cm und im zweiten Falle 6,94 cm.

Ferner ist, wenn die ganze Reihe der Produkte sich im Gleichgewicht befindet, die Gesamtzahl der α-Teilchen von den beiden Reichweiten, welche von den C-Produkten ausgesandt werden, gleich der Anzahl der von der Emanation und den A-Produkten auf die Hauptzerfallsreihe kommenden. Nach den Versuchen von Geiger[1]) muß ein derartiges Ergebnis auch für Aktinium C gelten, falls bei diesem Produkt eine Verzweigung auftritt[2]).

Wir stellten deshalb Versuche an, um zu prüfen, ob vom Aktinium C irgendwelche α-Teilchen mit großer Reichweite ausgesandt werden. Die allgemeinen Anzeichen deuten dabei darauf hin, daß die Anzahl solcher Teilchen gegenüber der Anzahl der α-Teilchen von 5,4 cm Reichweite, welche die Haupt—α-Strahlung ausmachen, klein sein muß.

Das einfachste Verfahren, einen derartigen Versuch anzustellen, würde darin bestehen, eine Quelle aktiven Aktiniumniederschlages zu nehmen und die Szintillationen auf einem Zinksulfidschirm zu zählen, den man in verschiedenen Abständen von der Quelle in Luft aufstellt. Einen solchen Versuch hat bereits Geiger angestellt[3]), und wir haben ihn wiederholt, ohne irgendwelche Teilchen mit mehr als 5,4 cm Reichweite zu finden. Indessen ist bei den verfügbaren Aktiniumquellen die Anzahl der auf eine Fläche von 1 mm^2 (die Fläche des Gesichtsfeldes im Mikroskop) fallenden α-Teilchen in mehr als 5 cm Abstand sehr klein. Infolgedessen schalteten wir zwischen die Quelle und den Schirm ein Glimmerplättchen von mehr als 5 cm Luftäquivalent ein, so daß wir einen geringeren Abstand zwischen Quelle und Schirm benutzen konnten. Die Anordnung ist in Figur 1 dargestellt.

Die aus der Quelle A stammenden α-Teilchen gingen durch ein Glimmerplättchen B hindurch und trafen auf den Zinksulfidschirm Z, auf dem die Szintillationen mittels eines Mikroskops M beobachtet wurden. Die Entfernung von A nach Z konnte bei den verschiedenen Versuchen verändert werden und betrug im allgemeinen zwischen 0,9 und 1,5 cm. Die Dicke des Glimmers wurde gleichfalls bei den verschiedenen Versuchen zwischen 5 und 7 cm Luftäquivalent verändert.

1) H. Geiger, Phil. Mag. (6) **22**, 201, 1912.
2) Vgl. R. Swinne, Phys. Zeitschr. **14**, 142, 1913.
3) H. Geiger, a. a. O.

Der Druck der Luft in dem Apparate wurde mit einem Manometer gemessen, und so konnte die Entfernung AZ durch ihr Äquivalent in Luft von 15° C und 76 cm Druck ausgedrückt werden. Durch Hinzufügen des Äquivalents des Glimmers konnte man dann die „Reichweite“ bestimmen, in der die α-Teilchen gezählt wurden. Das Verfahren bei einem Versuche war im allgemeinen folgendes:

A wurde mehrere Stunden hindurch einer Quelle von Aktiniumemanation ausgesetzt und dann in eine passende Stellung im Innern des Apparates gebracht und ein Glimmerplättchen von bekannter Dicke darüber gelegt. Dann wurden bei verschiedenen Drucken der Luft etwa 40 Minuten lang Zählungen der Szintillationen vorgenommen; innerhalb dieser Zeit war dann die Quelle auf weniger als ihren Halb-

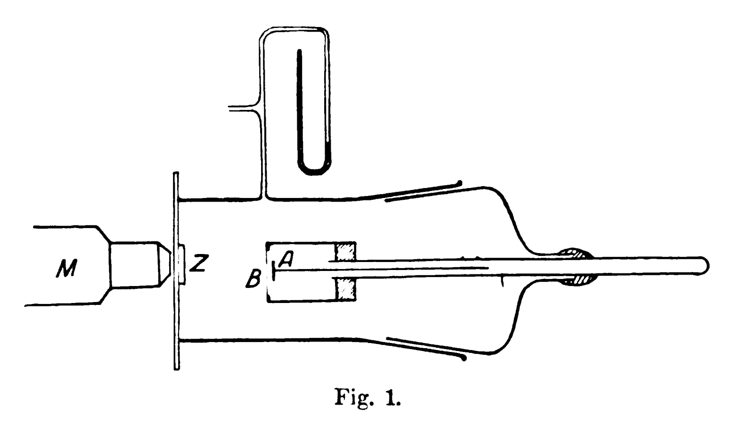


Fig. 1.

wert abgeklungen. Dann wurde A entfernt und die Gesamtzahl der emittierten α-Teilchen durch Zählen der Szintillationen auf einem Zinksulfidschirm gemessen, der in bekanntem Abstande in einem vollkommen entlufteten Apparate aufgestellt war. Auf Grund des bekannten Abklingens des aktiven Aktiniumniederschlages konnten alle Messungen auf die Anfangszeit korrigiert und somit der Prozentsatz der α-Teilchen bestimmt werden, die irgendeine gegebene „Reichweite“ erreichten. Die mit „Akt C“ bezeichnete Kurve in Figur 2 zeigt die Ergebnisse eines einzelnen Versuches. Die übrigen Kurven zeigen die Ergebnisse genau ähnlicher Versuche an Radium C bzw. an Thorium C_2; im letztgenannten Falle ist die Tatsache berücksichtigt worden, daß nur 65 v. H. der α-Teilchen des Thorium C eine Reichweite von 8,6 cm haben.

Wie ersichtlich sein wird, unterscheidet sich die Kurve für Akti-

nium C von den übrigen und deutet an, daß etwa 0,15 v. H. der Teilchen viel weiter zu dringen vermögen als die gewöhnlichen α-Teilchen von 5,4 cm Reichweite.

Der Effekt ist sehr gering, und seine genaue Messung ist schwierig. Bei der benutzten Strahlungsquelle war die Anzahl der von den α-Teilchen mit großer Reichweite herrührenden Szintillationen in der Minute selten größer als 20, selbst wenn sie auf die Anfangszeit korrigiert wurde, d. h. auf die Höchstaktivität der Quelle. Infolgedessen konnten im allgemeinen nicht mehr als etwa 40 Szintillationen für irgendeinen Punkt der Kurve gezählt werden, und dadurch entstehen sehr beträchtliche Wahrscheinlichkeitsschwankungen. Indessen schwankte die An-

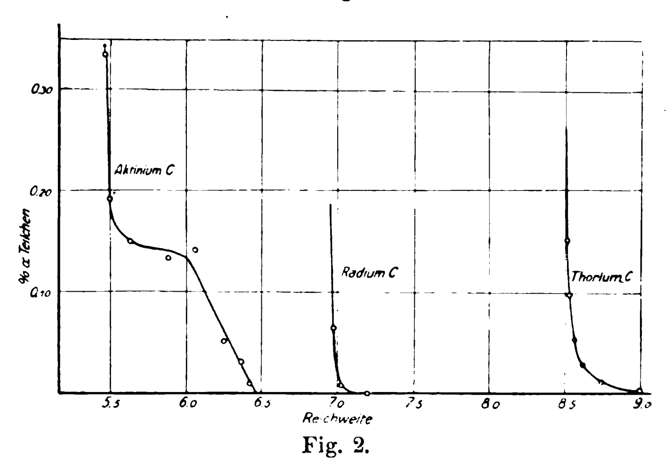


Fig. 2.

zahl der α-Teilchen, die dem flachen Teil der Kurve zwischen 5,5 und 5,9 cm entspricht, bei zehn Versuchen nur zwischen 0,10 und 0,20 v. H., und diese Schwankungen liegen durchaus innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler und der Wahrscheinlichkeitsfehler. Das durchschnittliche Verhältnis ergab sich zu 0,15 v. H., und die Reichweite der neuen α-Teilchen, oder die Entfernung, in der die Erzeugung von Szintillationen aufhört, betrug etwa 6,4 cm.

Wir stellten verschiedene Versuche an, um uns davon zu überzeugen, daß die α-Teilchen mit großer Reichweite nicht von Radium C oder Thorium C herrührten, die etwa aus einer geringen Menge Radium oder Radiothorium in der Quelle stammen könnten. Vom Radium C wissen wir, daß sein Abfall bei langer Exposition von dem des Aktiniums nicht sehr verschieden ist. Das Fehlen von Radium C in der Quelle wurde indessen durch die Tatsache bewiesen, daß sich

der Gehalt an α-Teilchen großer Reichweite nicht änderte, ob die Strahlungsquelle A dem Aktiniumpräparat zwei Stunden oder mehrere Tage lang in einem vollkommen geschlossenen Gefäße ausgesetzt wurde. Im letzteren Falle würde sich die Radiumemanation anhäufen und eine weit größere Menge Radium C liefern als bei einer Exposition von zwei Stunden. Ferner zeigt die Übereinstimmung, mit welcher die verschiedenen Versuche die Reichweite zu 6,4 cm ergeben, an sich schon, daß keine α-Teilchen mit 6,9 cm Reichweite vom Radium C zugegen waren.

Eine Schwierigkeit fanden wir jedoch bei den ersten Versuchen infolge der Anwesenheit von Thorium C als Verunreinigung. Diese Anwesenheit zeigte sich durch das Vorhandensein von α-Teilchen mit 8,6 cm Reichweite, deren Anzahl nicht in demselben Maße abnahm wie der aktive Aktiniumniederschlag, sondern mit der ganz bekannten Periode des Thorium B, nämlich 10,6 Stunden. Die Anzahl dieser Teilchen betrug bei langen Expositionen etwa 0,03 v. H. der anfänglichen Anzahl der vom Aktinium C stammenden α-Teilchen; aber durch nur zweistündige Exposition ließ sich die Anzahl beträchtlich vermindern, und die kleine erforderliche Korrektion konnte durch Zählen der Anzahl von Szintillationen in einer Reichweite von mehr als 6,4 cm vorgenommen werden. In der Kurve in Figur 1 beliefen sich die α-Teilchen von Thorium C anfänglich nur auf 0,005 v. H. und sind bei der Korrektion berücksichtigt worden.

Da die Reichweite der beobachteten α-Teilchen von jener des Aktinium A, nämlich 6,5 cm, wenig verschieden ist, könnte man es für möglich halten, daß sie vielleicht von diesem Produkt herrührten, das aus dem Aktinium X stammen könnte, welches seinerseits durch Rückstoß aus dem Aktinium in der Quelle erhalten worden sein könnte. Durch das nahezu konstante Verhältnis, das man bei den Versuchen erhält, und durch die Geschwindigkeit, mit der die Zahl der α-Teilchen großer Reichweite abfällt, wird indessen diese Auffassung widerlegt.

Die im vorstehenden besprochenen Versuche zeigen somit, daß die α-Teilchen des Aktinium C komplex sind, und daß 0,15 v. H. eine Reichweite von 6,4 cm haben, während die Hauptmenge eine Reichweite von 5,4 cm besitzt.

Ionisierungskurven der α-Teilchen von Polonium, Aktinium C, Radium C und Thorium C.

Im Anschluß an diese Versuche müssen wir daran erinnern, daß Fräulein Blanquies[1]) im Jahre 1909 zu dem Schlusse gelangte, daß

1) Mlle. Blanquies, Le Radium 6, 230, 1909; 7, 159, 1910.

in dem aktiven Niederschlag des Aktiniums zwei α-Strahlen-Produkte zugegen sind. Dieser Schluß stützte sich hauptsächlich auf eine Vergleichung der Ionisierungskurven für Polonium, Aktinium *C* und Radium *C*. Die erhaltenen Ionisierungskurven sind in Figur 3 wiedergegeben.

Wie man bemerkt, lassen sich zwar die Kurven für Polonium und für Radium *C* zur Deckung bringen, aber die Kurve für Aktinium *C* zeigt ein viel weniger ausgeprägtes „Knie", als ob komplexe α-Teilchen vorhanden wären. Es liegt ferner auf der Hand, daß der Unterschied zwischen den Kurven viel größer ist, als daß er durch einen so ge-

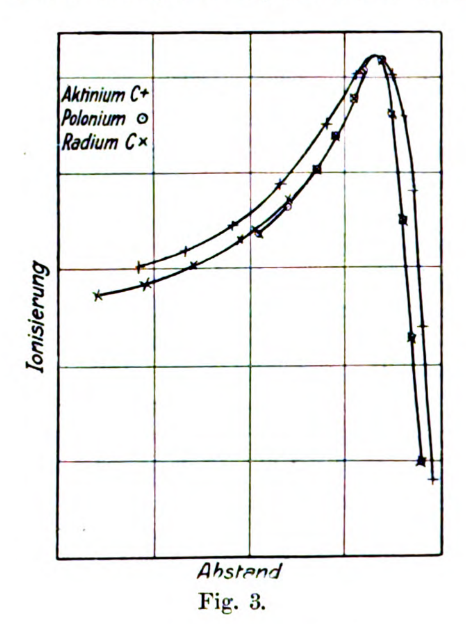


Fig. 3.

ringen Bruchteil von α-Teilchen mit großer Reichweite, wie wir ihn oben gefunden haben, erklärt werden könnte; ja, diese Teilchen würden auf die Ionisierungskurve, wie man sie für gewöhnlich bestimmt, keinen nachweisbaren Einfluß haben. Infolgedessen haben wir die Versuche wiederholt und die Ionisierungskurven für Polonium, Aktinium *C*, Radium *C* und Thorium *C* bestimmt. Unsere Versuche bestätigen zwar die Ergebnisse von Fräulein Blanquies nicht, doch haben sie einige interessante Punkte, die mit den Ionisierungskurven zusammenhängen, ans Licht gebracht und sollen deshalb ausführlich beschrieben werden.

Der Apparat, den wir benutzt haben, ist in Figur 4 dargestellt.

Es ist im wesentlichen der gleiche wie der bekannte Apparat von **Bragg**, nur wurde die Strahlungsquelle nicht durch eine Stopfbüchse bewegt, sondern durch einen Glasschliff *J*. Die Strahlungsquelle *S'* wurde in einer engen Messingröhre *T* angeordnet, die innerhalb der weiten Glasröhre *B* in senkrechter Richtung bewegt werden konnte. Infolgedessen wurde ein schmales Bündel von α-Teilchen normal durch zwei Drahtnetze G_1 und G_2 auf die Elektrode *D* gerichtet. G_1 war

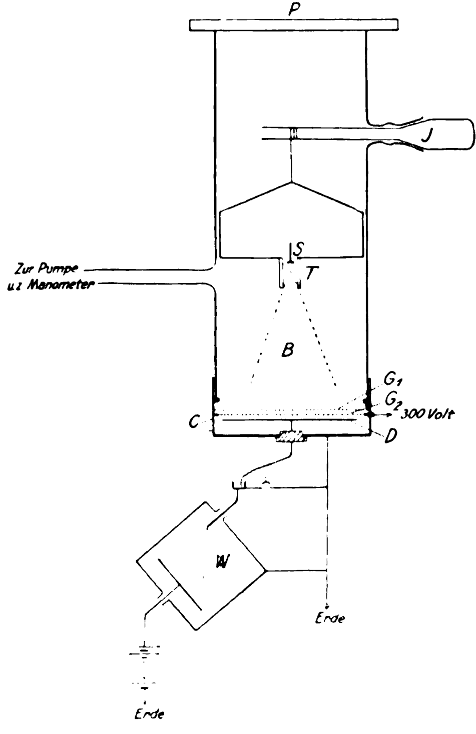


Fig. 4.

mit dem Messingzylinder *C* verbunden, der außerdem geerdet war. G_2 war von *C* durch einen Glimmerring isoliert und mit einer Batterie von 320 Volt verbunden, deren anderer Pol geerdet war. Die Elektrode *D* war mit einem empfindlichen Elektroskop *W* nach Wilson-Kaye verbunden. Der in diesem Elektroskop beobachtete Strom rührte von der Ionisierung her, welche durch die α-Teilchen in dem flachen Raum zwischen G_2 und *D* erzeugt wurde; dieser Raum war 3 mm tief, und durch

Änderung des Abstandes der Quelle konnten wir die Ionisierungskurve erhalten. Die Elektrode D hatte einen Durchmesser von 6 cm und die Messingröhre T einen inneren Durchmesser von 10 mm. Die Glasröhre B war luftdicht an den Messingzylinder angekittet, so daß der ganze Apparat ausgepumpt werden und jeder beliebige Druck benutzt werden konnte, da die Strahlenquelle durch eine aufgeschliffene Glasplatte P eingeführt wurde. Für die Untersuchung von Radium C, Aktinium C und Thorium C setzten wir kleine gut polierte Metallscheiben von etwa 4 mm Durchmesser den betreffenden Emanationen aus; als Poloniumquelle benutzten wir ein Platinblech von derselben Größe, das durch wiederholte Exposition gegen Radiumemanation etwa zwei Jahre lang mit Radium $(D + E + F)$ aktiviert worden war. Die Oberfläche des Platins war blank und durchaus fleckenlos.

Bei den Versuchen mit den verschiedenen Substanzen wurde der Druck jedesmal so eingestellt, daß die Reichweite der α-Teilchen praktisch dieselbe war, nämlich 9 cm. Beispielsweise waren bei dem Versuch mit Polonium, dessen α-Teilchen bekanntlich eine Reichweite von 3,77 cm bei 15^0 C und 76 cm Hg haben, die Verhältnisse folgende: Die Temperatur bei einem bestimmten Versuch war 17^0 C, und somit war der erforderliche Druck im Innern des Apparates

$$76 \cdot \frac{3{,}77}{9{,}0} \cdot \frac{273 + 17}{273 + 15} = 32{,}0.$$

Zieht man diesen Wert vom Barometerstande ab, der 75,3 cm betrug, so ergibt sich für die erforderliche Niveaudifferenz der beiden Schenkel des Manometers 43,3 cm.

Auf diese Weise erhielten wir Kurven unter Bedingungen, die, soweit die Konfiguration des Apparates in Frage kommt, genau ähnlich waren. Um die Gestalt der Kurven vergleichen zu können, wurden sie auf denselben Druck, nämlich auf 76 cm und 15^0 C, reduziert. Auf diese Weise wurde für Aktinium die mit (a) bezeichnete Kurve in Figur 5 als Mittel aus mehreren Kurven errechnet, und ähnlich verfuhren wir bei den übrigen Substanzen. Zum Zwecke einer strengen Vergleichung der Kurven ist noch eine weitere Korrektion notwendig, nämlich die für die endliche Tiefe der Ionisierungskammer. Diese Tiefe betrug 0,3 cm, und somit stellt die für irgendeinen gegebenen Abstand, etwa x cm, vom ersten Drahtnetz G_1 gemessene Ionisierung in Wirklichkeit das Integral der Kurve zwischen x und $(x + 0{,}3)$ cm dar. In der auf 15^0 C und 76 cm Hg reduzierten Kurve in Figur 5a würde das dem Integral von $y \cdot x$ bis $y\,(x + 0{,}3)$ entsprechen, wo y der berechnete Reduktionsfaktor ist. Um die wahre Gestalt der Kurve zu

erhalten, haben wir daher Rechtecke von der Breite 0,3 y an verschiedenen Stellen der Kurve konstruiert und die Kurve b graphisch so gezeichnet, daß ihr Integral über die Breite der Rechtecke diesen Rechtecken gleich wird.

Es stellte sich heraus, daß der steile Teil der Kurve zwischen dem Maximum und dem Ende praktisch eine gerade Linie war, und der Punkt, in welchem diese Gerade die Achse der Reichweite schneidet,

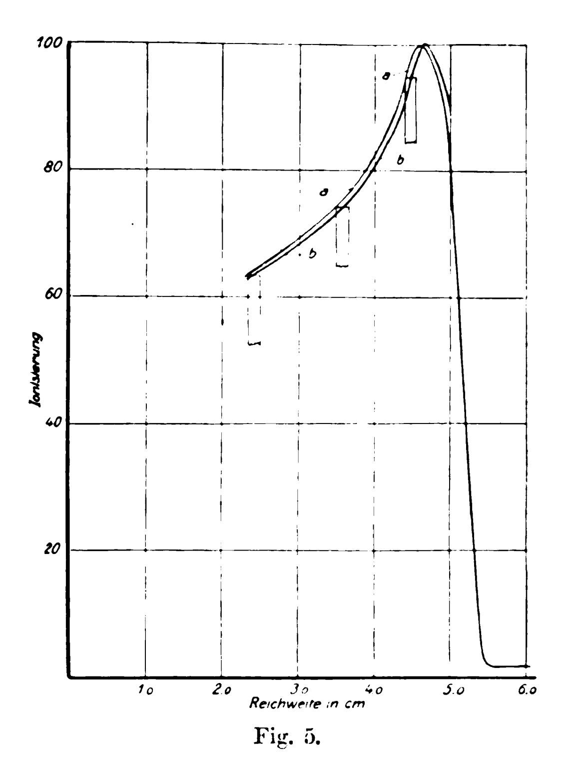


Fig. 5.

wurde als das Ende der Reichweite angenommen. Für die in dieser Weise gemessenen Reichweiten ergaben sich bei 15° C und 76 cm *Hg* folgende Werte: für Polonium 3,77 cm, für Aktinium C 5,40 cm, für Radium C 6,92 cm und für Thorium C_2 8,60 cm; diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den allgemein angenommenen Werten [1]. Um die Kurven für die verschiedenen Produkte miteinander zu vergleichen, maßen wir die Entfernungen von den Endpunkten der Reich-

1) Rutherford, Radioactive Substances, S. 668.

weiten und drückten die Ionisierung in Prozenten der maximalen aus. Auf diese Weise sind die in Figur 6 wiedergegebenen Kurven abgeleitet worden.

Bei einem Blick auf diese Figur wird man sogleich bemerken, daß die einzelnen Kurven nicht miteinander zur Deckung gebracht werden können; beispielsweise ist der Abstand zwischen dem Maximum und dem Ende der Reichweite beim Polonium am kleinsten und beim Thorium C_2 am größten.

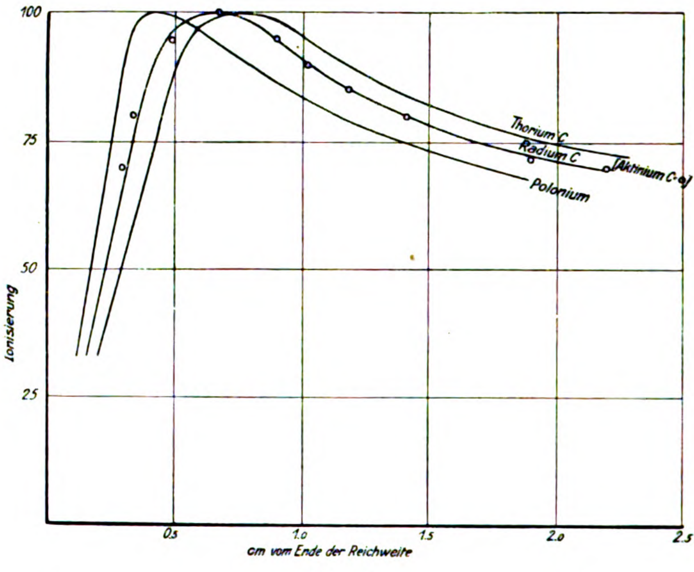


Fig. 6.

Dieser Umstand ist offenbar bisher noch nicht beobachtet worden, obgleich er theoretisch zu erwarten ist. Aus Versuchen über die magnetische Ablenkung von α-Teilchen wissen wir, daß ein anfänglich homogenes Strahlenbündel mit fortschreitender Absorption etwas weniger homogen wird[1]). Diese Erscheinung ist zuerst von Darwin[2]) vorausgesagt und von ihm als „Zerstreuung" (englisch „*straggling*") bezeichnet worden. Sie beruht darauf, daß einige α-Teilchen heftigere

1) Marsden and Taylor, Proc. Roy. Soc. (A), **88**, 443, 1913.

2) Darwin, Phil. Mag. (6) **23**, 901, 1912. — Vgl. Marsden and Richardson, Phil. Mag. (6) **25**, 184, 1913. — Bianu, Le Radium **10**, 122, 1913.

Zusammenstöße mit den Atomen der durchlaufenen Materie erleiden als andere. Wir wollen ein Bündel von α-Strahlen des Thorium C_2 betrachten, die eine Strecke von 8,6 — 3,77 = 4,83 cm in Luft von der Strahlenquelle aus zurückgelegt haben. Diese Teilchen werden dieselbe Rest-Reichweite, nämlich 3,77 cm, und folglich dieselbe Durchschnittsgeschwindigkeit haben wie ein Strahlenbündel von α-Teilchen im Augenblick der Ausschleuderung seitens der Poloniumatome. Während indessen im letzteren Falle die Geschwindigkeit jedes einzelnen α-Teilchens in dem Strahlenbündel genau dieselbe sein wird, werden sich im ersteren Falle die Geschwindigkeiten um den Durchschnittswert gruppiert haben und im allgemeinen um kleine Beträge von diesem abweichen.

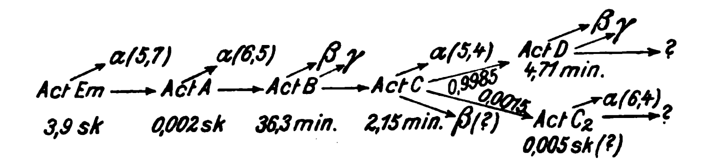
Es ist leicht einzusehen, daß die Ionisierungskurve in den beiden Fällen verschieden sein wird, und daß das „Knie“ bei den α-Teilchen des Poloniums stärker ausgeprägt sein wird, wie es mit den in Figur 6 dargestellten Ergebnissen in Einklang steht.

Da die α-Teilchen des Aktinium C und des Radium C Reichweiten haben, die zwischen denen der α-Teilchen des Thorium C_2 und des Polonium liegen, so ist zu erwarten, daß die entsprechenden Kurven charakteristische Eigenschaften aufweisen, die zwischen denen der betreffenden Kurven für die anderen Produkte stehen. Unsere Ergebnisse stimmen mit dieser Erwartung im allgemeinen überein. Die experimentellen Kurven sind indessen fast identisch, während theoretisch die Aktiniumkurve näher an der Poloniumkurve liegen müßte, weil die Reichweite der α-Teilchen für Aktinium C kleiner ist als jene der α-Teilchen für Radium C. Es ist jedoch daran zu erinnern, daß wegen des raschen Abklingens der aktiven Niederschläge des Aktiniums und des Radiums die Versuchsfehler etwas erhöht werden und vermutlich größer sind als irgendeine Abweichung von dem theoretisch zu erwartenden Ergebnisse.

Ein Vergleich der Figuren 3 und 6 wird lehren, daß unsere Messungen mit denen des Fräulein Blanquies nicht übereinstimmen, und daß wir außer den im ersten Teile unserer Arbeit angegebenen Anomalien keinerlei sichere Anzeichen für weitere Anomalien bei den α-Teilchen des Aktinium C festgestellt haben.

Umwandlungsschema.

Nach Analogie mit den Umwandlungen bei den aktiven Niederschlägen des Thoriums und des Radiums können wir die Umwandlungen beim aktiven Niederschlag des Aktiniums folgendermaßen schreiben:



d. h. wir können annehmen, daß 0,9985 der Atome des Aktinium C α-Teilchen von 5,4 cm Reichweite aussenden und in Atome des Aktinium D umgewandelt werden, während die übrigen 0,0015, wie wir annehmen können, β-Strahlen aussenden und das neue Produkt C_2 erzeugen, dessen Periode, wenn wir voraussetzen, daß die Formel von Geiger angewandt werden kann, etwa $^1/_{200}$ Sekunde betragen müßte. Auf Grund einer solchen Hypothese können wir vermuten, daß Aktinium $C(= C_1 + C_2)$ praktisch keine β-Strahlung, verglichen mit Aktinium D, aussendet. Wir stellten Versuche an, um diesen Punkt zu prüfen. Wir schlugen aus heißer saurer Lösung reines Aktinium C, ohne B oder D, auf Nickel nieder und maßen an den β-Strahlen die folgende Änderung der Aktivität. Die Kurve stieg von Null aus an und zeigte anfänglich, daß keine nachweisbare β-Strahlung im Vergleich mit der vom Aktinium D herrührenden vorhanden war.

Es bietet Interesse, die charakteristischen Eigenschaften der drei aktiven Niederschläge miteinander zu vergleichen; sie erscheinen nämlich dermaßen analog, daß eine Vergleichung auf die während des Zerfalls auftretenden Vorgänge Licht werfen dürfte.

Nach der ursprünglich von Sir E. Rutherford[1]) aufgestellten Theorie der Atomstruktur ist es wahrscheinlich, daß sowohl die α- als auch die β-Strahlen in dem zentralen positiven Kern ihren Ursprung haben, während die γ-Strahlen einen von der Anordnung der Elektronen herrührenden Sekundäreffekt darstellen. Es erscheint danach wahrscheinlich, daß die letzte Ursache des Zerfalls mit der Struktur des Kerns zusammenhängt, und nicht mit der des Atoms als eines Ganzen; somit wäre also eine Untersuchung der radioaktiven Umwandlungen ein möglicher Weg, Aufschluß über die Eigenschaften des Kerns zu erhalten. Nach der Tatsache, daß die emittierten Strahlungen in den drei radioaktiven Familien praktisch dieselbe Reihenfolge innehalten, würde es den Anschein haben, daß die Kerne einander entsprechender Produkte gewisse charakteristische Grundeigenschaften gemeinsam haben müssen.

1) Vgl. Bohr, Phil. Mag. (6) **26**, 501, 1913. — Rutherford and Robinson, Phil. Mag. (6) **26**, 728, 1913.

Tabelle.

Produkt	Emanation		A		B			$C\alpha$	
	λ	Reichweite α	λ	Reichweite α	λ	μ_β	μ_γ	$\lambda\alpha$	Reichweite α
Radium . .	$2{,}08 \times 10^{-6}$	4,16	$3{,}85 \times 10^{-3}$	4,75	$4{,}33 \times 10^{-4}$	13 91	230 40 0,51	$1{,}8 \times 10^{-7}$	?
Thorium .	$1{,}31 \times 10^{-2}$	5,0	4,95	5,7	$1{,}82 \times 10^{-5}$	110	160 32 0,36	$6{,}7 \times 10^{-5}$	4,8
Aktinium .	$1{,}8 \times 10^{-1}$	5,7	3,50	6,5	$3{,}18 \times 10^{-4}$	sehr weich	120 30 0,45	$5{,}4 \times 10^{-3}$	5,40

Produkt	$C\beta$			C_2 (*Ra C′*)	D (*Ra* C_2)		
	$\lambda\beta$	μ_β	μ_γ	Reichweite α	λ	μ_β	μ_γ
Radium . .	$5{,}93 \times 10^{-4}$	13 53	0,115	6,94	$8{,}25 \times 10^{-3}$	13	?
Thorium .	$1{,}23 \times 10^{-4}$	13,5	keine	8,60	$3{,}73 \times 10^{-3}$	21,5	0,096
Aktinium .	8×10^{-6}	?	keine	6,4	$2{,}45 \times 10^{-3}$	28,5	0,198

In der vorstehenden Tabelle sind die Zerfallskonstanten und die Eigenschaften der auf die Emanationen folgenden Produkte angegeben, und zwar gehören die Zahlen in einer und derselben Reihe zu der in der ersten Spalte angegebenen Familie. Die α-Strahlen sind durch ihre Reichweiten in Luft bei 15^0 C und 76 cm *Hg* charakterisiert und die β- und γ-Strahlen durch die ihnen zukommenden Absorptionskoeffizienten in Aluminium, und zwar sind die Zahlen für die γ-Strahlen aus den Tabellen von Rutherford und Richardson[1]) entnommen. Für theoretische Zwecke und für die Aufstellung empirischer Formeln würde es zweifellos besser sein, die Geschwindigkeiten der α- und β-Strahlen und die tatsächlichen Wellenlängen der verschiedenen γ-Strahlen anzugeben, aber diese Daten liegen noch nicht vollständig vor, und die hier angegebenen Zahlen reichen für qualitative Vergleiche aus. In den Spalten für $C\alpha$ und $C\beta$ sind die Daten für solche Atome der C-Produkte angegeben, welche α- bzw. β-Strahlen aussenden, und die Chancen für den Zerfall in jeder Sekunde nach diesen beiden Richtungen sind mit λ_α und λ_β bezeichnet[2]), wo $\lambda_\alpha + \lambda_\beta = \lambda_c$ ist (λ_c ist die gewöhnliche Zerfallskonstante des C-Produkts), und wo $\lambda_\alpha / \lambda_\beta$ das Verhältnis zwischen der Anzahl der auf jedem der beiden Wege umgewandelten Atome ist. Offenbar entsprechen die D-Produkte des Aktiniums und des Thoriums dem Radium C_2, und deshalb haben wir die Daten für diese Produkte in dieselbe Spalte gesetzt, und ähnlich sind wir bei den übrigen einander entsprechenden Produkten zu Werke gegangen. Wenn die Umwandlungsschemata vollständig erforscht sein werden, wird eine Änderung der Nomenklatur ratsam sein.

Wie man bemerken wird, steht fast in jeder Spalte das Thoriumprodukt hinsichtlich seiner charakteristischen Eigenschaften zwischen den entsprechenden Produkten des Radiums und des Aktiniums. Wir besitzen einstweilen noch keine direkten Angaben darüber, ob dies auch die Reihenfolge der Atomgewichte ist[3]). Eine Ausnahme tritt bei den B-Produkten auf, wo sowohl die Umwandlungskonstanten als auch die Absorptionskoeffizienten für die härtesten γ-Strahlen die Reihenfolge $Ra > Act > Th$ innehalten. Nach der obengenannten Annahme würde dieser Befund anscheinend lehren, daß jede etwa vorliegende Unregelmäßigkeit im Kern eines der Produkte sich auch auf einen der innersten Elektronenringe erstrecken muß. Diese Frage läßt sich indessen

1) Vgl. Rutherford and Richardson, Phil. Mag. (6) **26**, 938, 1913.
2) Marsden and Darwin, Proc. Roy. Soc. (A) **87**, 17, 1912.
3) Vgl. Fajans, Phys. Zeitschr. **14**, 136, 1913.

nicht endgültig erledigen, ehe wir die Wellenlängen der γ-Strahlen kennen. Eine weitere Ausnahme besteht darin, daß die Reichweiten der α-Teilchen der C_2-Produkte ($= Ra\,C'$) die Reihenfolge $Th > Ra > Act$ einhalten. In der Tat hat Swinne[1]) mit Hilfe empirischer Beziehungen vorausgesagt, daß Aktinium C_2, falls es existierte, eine Reichweite von 9,3 cm haben müßte, und nicht, wie wir bei unseren Versuchen gefunden haben, von 6,4 cm.

Was die vermutete α-Strahlung des Radium C_α angeht, so sind diese α-Teilchen wegen der zu erwartenden sehr geringen Zahl noch nicht beobachtet worden. Bei einigen Versuchen, die der eine von uns über die magnetische Ablenkung von α-Teilchen angestellt hat, hat er nach ihnen gesucht und dabei angenommen, daß sie die Geschwindigkeit besitzen, welche die Geigersche Formel bei einer Periode von 19,5 Minuten für sie voraussagt. Die Ergebnisse waren negativ, aber ein Bruchteil von weniger als etwa 0,005 des Hauptstrahlenbündels der α-Teilchen würde sich der Wahrnehmung entzogen haben. Angesichts der Tatsache, daß die β-Strahlungen des Thorium D und des Aktinium D viel weniger durchdringungskräftig sind als die der C_β-Produkte, ist es einigermaßen anomal, daß die β-Strahlen des Radium C_2 (das dem ThD und dem $ActD$ entspricht) genau dasselbe Durchdringungsvermögen haben wie die des Radium $C_{1\beta}$. Ferner scheint, obgleich Thorium C und Aktinium C keine γ-Strahlen aussenden, Radium C trotzdem zweifellos solche auszusenden, denn es ist unwahrscheinlich, daß die verhältnismäßig wenigen Radium C_2-Atome die gesamte intensive γ-Strahlung des Radium C hervorbringen. Eine eingehendere Untersuchung dieser letztgenannten Punkte würde interessant sein.

Zum Schlusse möchten wir Professor Sir E. Rutherford unseren Dank für das freundliche Interesse an dieser Untersuchung aussprechen.

---

1) Swinne, Phys. Zeitschr. **14**, 142, 1913.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 23. Februar 1914.)

Berichte.

Schiebungen und Translationen in Kristallen.

Von **A. Johnsen**.

(Mit 17 Figuren im Text und 4 Figuren auf Tafel I.)

Inhaltsverzeichnis.

Literatur.

H. Baumhauer, Zeitsch. f. Kristallogr. **3**, 588, 1879.
D. Brewster, Transactions Roy. Soc., 1816.
A. Brezina, Zeitschr. f. Kristallogr. **4**, 518, 1880.
P. Fischer, Neues Jahrb. für Mineralogie usw. Beil. Bd. **32**, 36, 1911.
A. Johnsen, ibid. 1902. II, 145 und Beil. Bd. **32**, 237, 1907.
— , Fortschritte der Mineralogie. **3**, 93, 1913. (In dieser Zusammenfassung findet man zahlreichere Details und ausführlichere Literaturnachweise.)
O. Lehmann, Flüssige Kristalle. Leipzig 1904.
Th. Liebisch, Nachricht. Gesellsch. Wiss., Göttingen 1887, 435.
— , Neues Jahrb. für Mineralogie usw. Beil. Bd. **6**, 105, 1889.
— , Grundriß d. physikal. Kristallogr. 1896, 449.
McConnel, Proceed. Roy. Soc. **48**, 259, 1890 und **49**, 323, 1891.
L. Milch, Neues Jahrb. f. Mineralogie usw. 1909, I. 60.
O. Mügge, ibid. 1883, I. 32, 81; 1889, I. 145, 247; 1889, II. 98; Beil. Bd. **6**, 274, 1889; 1895, II, 209; 1898, I. 71; 1900, II, 80; Beil. Bd. **14**, 245, 1901; 1906, I. 91.
Fr. Pfaff, Poggend. Ann. **107**, 336, 1859.
E. Reusch, ibid. **121**, 576, 1864; **132**, 441, 1867; **147**, 307, 1872.
G. Rose, Abhandl. Berliner Akad. 1868, 57. Berlin 1869.
W. Thomson u. P. G. Tait, Handb. theoret. Physik, deutsche Übers. I. **1**, 118. Braunschweig 1871.
W. Voigt, Nachr. Gesellsch. Wiss., Göttingen 1898, 146; Wied. Ann. **35**, 642, 1888; **39**, 432, 1890; **49**, 719, 1893.
W. Voigt, Lehrb. d. Kristallphysik. Leipzig 1910.
R. W. Wood, Physikal. Zeitschr. **10**, 916, 1909.

Einleitung.

Rationalitätsgesetz und Symmetrie.

Wir betrachten die Kristallflächen als Ebenen. Fig. 1 stellt ein Kristallindividuum der natürlichen Kristallart Axinit, also eines kristallisierten Minerales dar. An der Umgrenzung der mit (1$\bar{1}$1) bezeichneten Kristallfläche beteiligen sich vier verschieden gerichtete Kanten, die durch Verlängerung zum Schnitt gebracht sind. Eine derselben, näm-

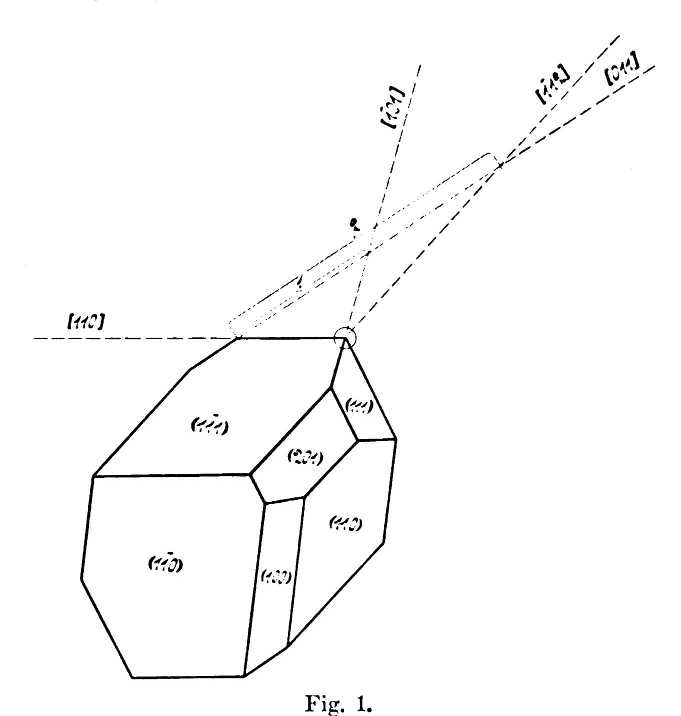


Fig. 1.

lich die Schnittlinie der Flächen (201) und (1$\bar{1}$1) haben wir in der Figur parallel verschoben, so daß sie durch den Schnittpunkt zweier andrer Kanten, nämlich [$\bar{1}$01] und [110] verläuft und mit ihnen einen Kantenbüschel bildet. Diese drei Kanten [$\bar{1}$12], [$\bar{1}$01] und [110] bilden auf der vierten Kante [011] zwei Abschnitte, die sich wie $a : 2a$ oder wie 1 : 2 verhalten. R. J. Hauy entdeckte 1784, daß ganz allgemein zwei so gewonnene Abschnitte kommensurabel sind. Hierbei können wir statt reeller Kristallkanten auch Schnittlinien verwenden, die wir durch fingierte Parallelverschiebung nicht aneinander stoßender Kristall-

flächen erhalten; statt der Kristallflächen können wir auch Ebenen verwenden, die wir durch zwei nicht aneinander stoßende Kristallkanten legen, nachdem wir letztere durch fingierte Parallelverschiebung zum Schnitt gebracht haben.

Da obiger Kantenbüschel nichts anderes als die Schnittlinien der drei Kristallflächen (201), (111) und $(1\bar{1}0)$ auf der Fläche $(1\bar{1}1)$ darstellt, so kann man auch behaupten, daß jene drei Flächen es sind, welche auf der Kante [110] die beiden rationalen Abschnitte 1 und 2 liefern. Wählen wir irgendwelche drei Kanten, die eine räumliche Ecke bilden, zu Koordinatenachsen X, Y, Z und verschieben zwei beliebige Kristallflächen F und F_1 parallel ihnen selbst so, daß sie auf Y in einem und demselben Punkt einschneiden, so bilden die drei Ebenen YZ, F und F_1 auf der X-Achse zwei kommensurable Abschnitte und ebenso die drei Ebenen XY, F und F_1 auf der Z-Achse.

Bildet eine Kristallfläche F auf X, Y, Z vom Koordinatenursprung gerechnet die Abschnitte a, 1, c, eine andere Fläche F_1 die Abschnitte a', b', c', so gehen diese letzteren drei Werte bei einer gewissen Parallelverschiebung von F_1 über in

$$\frac{a'}{b'} = a_1, \quad \frac{b'}{b'} = 1, \quad \frac{c'}{b'} = c_1$$

und es ist

$$a = \frac{m}{n} a_1, \quad 1 = 1, \quad c = \frac{p}{q} c_1,$$

wo m, n, p, q nach Hauys Gesetz ganze Zahlen sind. Verschiebt man F_1 nun soweit nach dem Koordinatenursprung, daß sie auf Y nicht 1, sondern $\frac{1}{nq} = b_1$ abschneidet, so wird

$$a = mqa_1, \quad 1 = nqb_1, \quad c = npc_1.$$

Man setzt

$$mq = h_1, \quad nq = k_1, \quad np = l_1,$$

also

$$\frac{a}{a_1} = h_1, \quad \frac{1}{b_1} = k_1, \quad \frac{c}{c_1} = l_1$$

und nennt die drei ganzen Zahlen $(h_1\, k_1\, l_1)$ die Indizes der Fläche F_1, deren Gleichung in Achsenform lautet

$$\frac{x}{a_1} + \frac{y}{b_1} + \frac{z}{c_1} = \frac{h_1}{a} x + k_1 y + \frac{l_1}{c} z = 1.$$

Eine zweite Fläche F_2 hat die Gleichung

$$\frac{x}{a_2} + \frac{y}{b_2} + \frac{z}{c_2} = \frac{h_2}{a} x + k_2 y + \frac{l_2}{c} z = 1.$$

Verschieben wir die Flächen F_1 und F_2 so, daß sie beide auf Y den Abschnitt $+1$ liefern, so gehen über

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= \frac{a}{h_1} \text{ in } a'_1 = \frac{k_1}{h_1} a \\ b_1 &= \frac{1}{k_1} \text{ in } b'_1 = 1 \\ c_1 &= \frac{c}{l_1} \text{ in } c'_1 = \frac{k_1}{l_1} c \\ a_2 &= \frac{a}{h_2} \text{ in } a'_2 = \frac{k_2}{h_2} a \text{ usw.} \end{aligned}\right| \qquad (I)$$

Verschiebt man jetzt die Kante K von F_1, F_2 parallel ihr selbst in den Koordinatenursprung, so genügt sie der Gleichung

$$x:y:z = \frac{a'_1 a'_2 (c'_1 - c'_2)}{c'_1 a'_2 - a'_1 c'_2} : 1 : \frac{c'_1 c'_2 (a'_2 - a'_1)}{c'_1 a'_2 - a'_1 c'_2}$$

oder

$$x:y:z = a'_1 a'_2 (c'_1 - c'_2) : -(c'_1 a'_2 - a'_1 c'_2) : c'_1 c'_2 (a'_2 - a'_1).$$

Setzt man in diese Gleichung für a'_1 usw. die Ausdrücke I ein, so folgt

$$x:y:z = a(k_1 l_2 - l_1 k_2) : (l_1 h_2 - h_1 l_2) : c(h_1 k_2 - k_1 h_2);$$

bezeichnet man die drei Klammerausdrücke mit u, v, w, so resultiert

$$x:y:z = au : v : cw,$$

wo die drei ganzen Zahlen $[u v w]$ Indizes der Kante K heißen; sie sind also rational, wenn die Indizes der Flächen F_1 und F_2 rational sind. Analog findet man die Indizes einer Fläche aus den Indizes zweier ihr paralleler Kanten

$$h = v_1 w_2 - w_1 v_2, \quad k = w_1 u_2 - u_1 w_2, \quad l = u_1 v_2 - v_1 u_2.$$

Die Figur 1 zeigt in üblicher Weise die Flächenindizes in runden, die Kantenindizes in eckigen Klammern.

Die Indizes wurden in der Kristallographie zuerst 1825 von W. Whewell und bald darauf auch von dem Mathematiker Gauß verwendet.

Aus Hauys Gesetz wurde 1830 durch J. Chr. Fr. Hessel die Möglichkeit von 32 Symmetrieklassen der Kristalle hergeleitet, deren jede sämtliche Kristallarten von einer und derselben Symmetrie umfaßt. Eine Kristallart umschließt alle Kristallindividuen von einer und derselben chemischen und physikalischen Beschaffenheit: In kristallographischer Hinsicht zeigen die Individuen einer Kristallart zwar gleiche Symmetrie, aber nicht notwendig gleiche Form; doch kann man zwei Individuen einer Kristallart stets so zueinander orientieren, daß die Flächen des einen, durch fingierte Parallelverschiebung auf das andre übertragen, zu Flächen dieses letzteren in der durch Hauy entdeckten

Beziehung stehen, was für 2 Individuen zweier Kristallarten nicht gilt. Ein skalenoedrisch ausgebildeter Kalkspatkristall z. B. hat die gleiche Symmetrie wie ein rhomboedrisch ausgebildeter, und die Flächen beider gehorchen, auf ein und dasselbe Koordinatensystem bezogen, Hauys Gesetz; dagegen sind die Abschnitte von Flächen des Kalkspats und von Flächen des Korunds auf dem gleichen Achsensystem nicht kommensurabel, obwohl beide Kristallarten der gleichen Symmetrieklasse angehören.

Einfache Schiebungen.

Künstliche Deformation des Kalkspats.

Fig. 2a zeigt ein Spaltungsrhomboeder von Kalkspat (mit der optischen Achse senkrecht zur Zeichenebene). Fig. 2b zeigt dasselbe

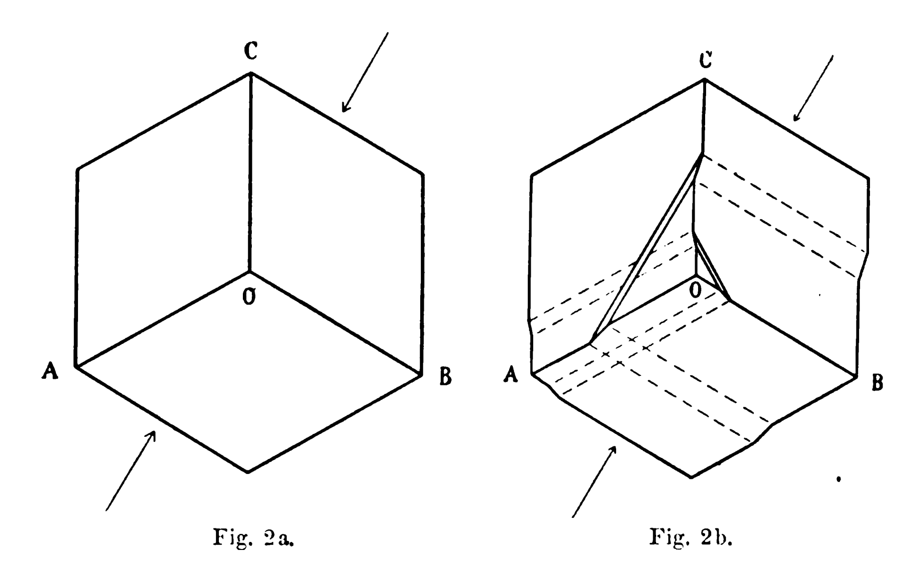


Fig. 2a. Fig. 2b.

mit 2 Zwillingslamellen. Es ist parallel zwei Flächen $(01\bar{1}2)$[1]), welche die Polkanten des abgebildeten Spaltungsrhomboeders abstumpfen, je eine Schicht eingelagert. Diese beiden Schichten können als 2 tafelförmige Kalkspatkristalle betrachtet werden, welche gegen den Hauptkristall um 180° um ihr eigenes Lot gedreht sind. D. Brewster er-

1) Die Flächen des Kalkspates und aller zum hexagonalen Kristallsystem gehörigen Kristalle werden gewöhnlich auf vier Koordinatenachsen bezogen und erhalten daher vier Indizes.

kannte 1816 als erster diese Zwillingslamellen und fand, daß, wenn man aus dem lamellierten Kristall eine Platte senkrecht zur optischen Achse herausschneidet (oder durch Anschleifen herstellt), die Lamellen im konvergentstrahligen Licht zwischen gekreuzten Nicols ein anderes Interferenzbild liefern als der Hauptkristall. Fr. Pfaff beobachtete 1859, daß nach dem Pressen eines Kalkspat-Spaltungsstückes zwischen 2 (in Fig. 2 a mit Pfeilen bezeichneten) abgefeilten Seitenkanten einzelne Partieen des Kristalles ein abweichendes Interferenzbild liefern. Schließlich erkannte E. Reusch (1867), daß das von Pfaff durch Pressung erhaltene abweichende Interferenzbild ident sei mit dem von Brewster an „natürlichen“ Zwillingslamellen des Kalkspates beobachteten. Er preßte ein Spaltungsstück zwischen zwei an gegenüberliegenden Seitenkanten angefeilten und mit Karton belegten Flächen und erhielt „künstliche“ Zwillingslamellen, die den natürlichen gleich waren (die Druckrichtung ist in Fig. 2 durch Pfeile markiert).

Gleichzeitig machte Reusch noch eine zweite Methode der Darstellung von Zwillingslamellen bekannt. Auf eine bis 2 mm dicke Spaltungsplatte von Kalkspat, die auf einer ebenen Kautschukplatte liegt, drückt man ein Ende einer dicken Stricknadel ungefähr senkrecht auf; dann sieht man parallel der langen Diagonale der gedrückten rhombenförmigen Spaltungsfläche Zwillingslamellen mit Newtonschen Farben aufleuchten.

Eine dritte Methode gab Reusch 1872 an. Man setzt auf jene Kalkspatplatte einen Körner, einen Nagel oder eine Stahlnadel senkrecht auf und führt mit einem kleinen Hammer einen kurzen Schlag auf den aufgesetzten Stab aus. Die so entstehende sog. „Schlagfigur“ läßt viele feine Zwillingslamellen erkennen, die wieder parallel der langen Rhombendiagonale verlaufen und an zwei geradlinigen Rissen absetzen, die parallel den 2 Polkanten der beanspruchten Fläche liegen. Die eindringende Spitze hat einige Schichten ins Gleiten gebracht, wobei diese Schichten längs zwei „Reißflächen“ vom Hauptteil sich partiell ablösen (Fig. 3).

Sehr bekannt ist eine vierte, 1879 von H. Baumhauer entdeckte Methode, man setzt das Kalkspat-Spaltungsstück mit einer Polkante horizontal in eine Rille, setzt senkrecht auf die jener Polkante parallele obere Polkante eine Messerschneide auf und drückt diese langsam in den Kristall hinein. Wie die Fig. 4 a, b zeigen, entsteht unter dem Druck der Klinge eine keilförmige Öffnung von konstantem Winkel (der unabhängig von dem Keilwinkel des Messers ist), ein dreiseitig-prismatisches Stück des Kristalles schiebt sich nach rechts, wobei die

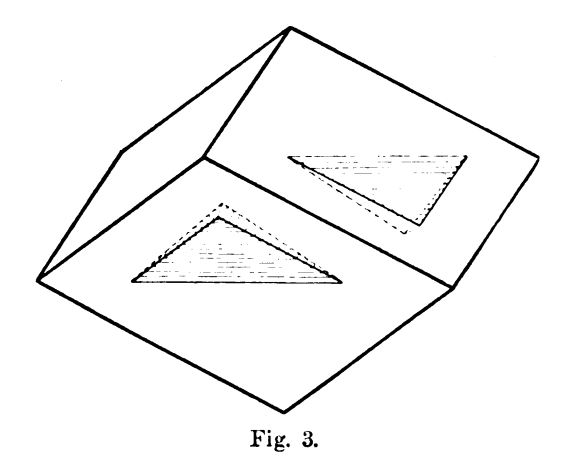


Fig. 3.

stumpfe Polecke spitzer wird und auf der in den Fig. 4 a, b rechts liegenden Spaltungsfläche ein einspringender Winkel entsteht. Fig. 4 c zeigt den Kristall nach weiterem Eindringen der Schneide.

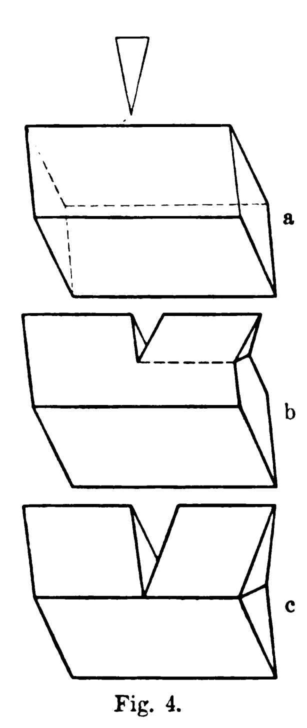


Fig. 4.

Schließlich hat O. Mügge 1883 Kalkspat-Spaltungsstücke zwischen 2 gegenüberliegenden Seitenecken gepreßt, wobei gleichzeitig oben und unten je ein Teil in Zwillingslage umklappt, wie 5 a, b zeigen; diese 2 Teile werden bei anhaltendem Druck immer größer, bis schließlich der ganze Kristall aus der Lage 5a in die Lage 5c übergegangen ist. Gleichzeitig zeigte Mügge, daß man diese Deformationen rückgängig machen kann. Drückt man z. B. den Kristall der Fig. 4 b mit der rechts oben befindlichen deformierten Ecke gegen eine weiche Holzplatte, so schließt sich die keilförmige Öffnung wieder und es resultiert das undeformierte Spaltungsrhomboeder der Fig. 4 a.

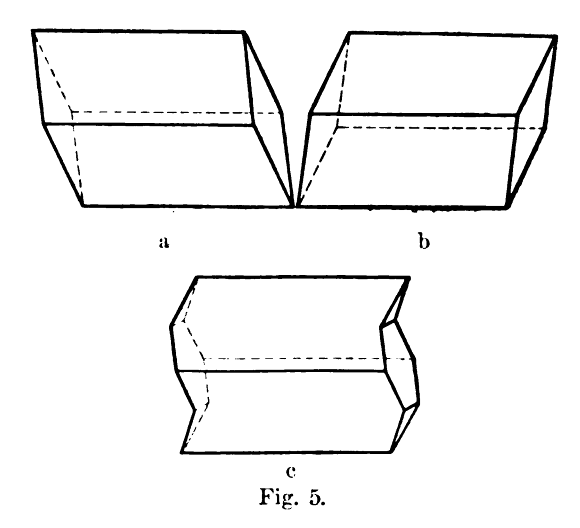


Fig. 5.

Kristallarten, die weniger plastisch sind als es Kalkspat nach der durch F. Auerbach verifizierten H. Hertzschen Methode ist, müssen hohen allseitigen Drucken bei einseitigem Überdruck ausgesetzt werden, um sich zu Zwillingen zu deformieren.

So umgoß 1886 Mügge Diopsid-Kristalle mit Blei, dem er zylindrische Form von 1,5 cm Höhe und 2 cm Querdurchmesser gab, und setzte den Bleizylinder in der Richtung der Längsachse einem Druck von einigen hundert Atmosphären aus, bis die Zylinderhöhe auf die Hälfte reduziert war. Es resultierten Zwillingslamellen.

Ich brachte (noch nicht veröffentlicht) Kristalle des monoklinhemimorphen Lithiumsulfat-Monohydrat, in Schwefelblumen eingebettet in einen hohlen Stahlzylinder von 2 cm Höhe, 4 cm äußerem und 1 cm innerem Durchmesser und stampfte die Einbettungsmasse fest, so daß sie

den Zylinder bis zu halber Höhe füllte; ein zylindrischer Stahlstempel von 1 cm Querdurchmesser wurde aufgesetzt und mittels einer hydraulischen Presse darauf gepreßt. Der Druck wurde alle 5 Minuten um 500 Atmosphären vergrößert, bis auf 3000—8000 Atmosphären gesteigert und dieser Maximaldruck 3—20 Stunden lang ausgeübt. Der Schwefel wurde nun in Schwefelkohlenstoff gelöst und der Kristall des Lithiumsalzes aus der Lösung genommen. Es waren Zwillingslamellen entstanden, die ich bei geringeren Drucken nicht erzielen konnte. Leider läßt sich bei dieser Methode lediglich der einseitige Maximaldruck, nicht aber der allseitige Druck messen.

Schließlich kann man statt durch Druck an einer ganzen Anzahl von Kristallarten durch Temperaturerhöhung Zwillingsbildung erhalten, indem sich dann offenbar Spannungen inhomogener Kristallpartien auslösen; sind doch anscheinend auch bei der durch Druck bewirkten Zwillingsbildung gewisse Stellen prädisponiert.

Anwendung des Begriffs „einfache Schiebung".

Th. Liebisch erkannte 1887, daß der äußere Vorgang solcher mechanischen Zwillingsbildung mit derjenigen „homogenen Deformation" ident sei, die man in der Mechanik und in der Elastizitätslehre als „einfache Schiebung" bezeichnet; indem Liebisch die von W. Thomson und P. G. Tait in ihrem Handbuch der theoretischen Physik entwickelte Begriffsbildung auf Reuschs Deformation des Kalkspates übertrug, gelangte er zu einer einfachen kinematischen Darstellung solcher Vorgänge als „einfacher Schiebungen nach Gleitflächen".

Da jede homogene Deformation eine Kugel in ein im allgemeinen dreiachsiges Ellipsoid überführt, haben wir zunächst zu beweisen, daß dieses auch bei „einfachen Schiebungen nach Gleitflächen" geschieht.

In beistehender Fig. 6 sind die Kugel und ihr Deformationskörper mit einer Ebene (der Zeichenebene) zum Schnitt gebracht, die parallel der Gleitrichtung η_1 und normal zur Gleitfläche K_1 liegt, d. i. die „Ebene der Schiebung"; η_1 sei von links nach rechts gerichtet, K_1 gehe durch das Kugelzentrum. Wir legen die X-Achse $\parallel \eta_1$ und die Z-Achse normal dazu in die Zeichenebene und untersuchen in dieser die Schnittkurve des Deformationskörpers, also die Deformationskurve des Kreises, deren variabler Radiusvektor r heiße; sein variabler Winkel mit $+X$ heiße φ. Die zu K_1 parallelen und in die Zeichenebene oberhalb K_1 einschneidenden Ebenen legen laut der Definition einer Schiebung Wege parallel η_1 zurück, die proportional dem Abstande

von K_1 sind, die Verschiebung von K_1 selbst ist gleich Null. Legt die von K_1 um die Längeneinheit entfernte und zu K_1 parallele Ebene die Strecke s zurück, so heißt s die „Größe der Schiebung". Im Abstande z von K_1 beträgt also die Verschiebung zs.

Nun ist $zs = rs \sin \varphi$ und

$$r^2 + r^2 s^2 \sin^2 \varphi - 2 r^2 s \sin \varphi \cos \varphi = 1,$$

mithin ist, wenn wir

$$\frac{1}{r^2} = R \text{ setzen,}$$

$$\text{I)} \qquad R = 1 + s^2 \sin^2 \varphi - 2 s \sin \varphi \cos \varphi.$$

Um den größten und den kleinsten Radius $r = a$ und $r = c$ der De-

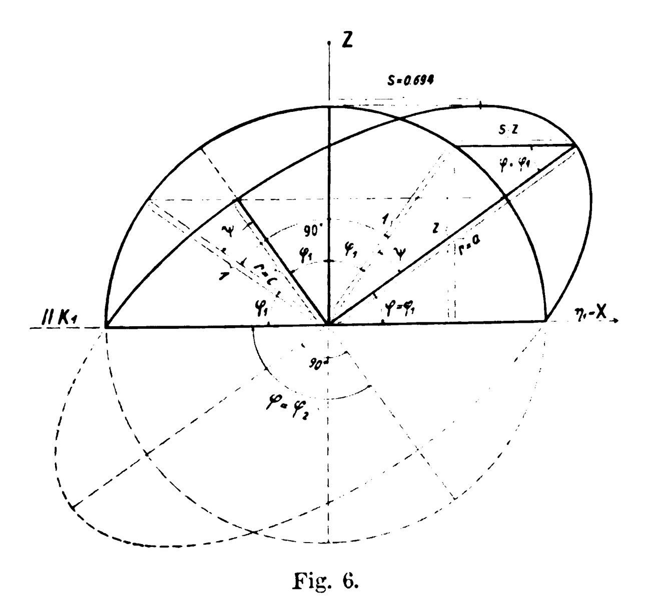


Fig. 6.

formationskurve zu finden, ermitteln wir, wann R ein Minimum bzw. ein Maximum wird. Es gilt hierfür

$$\text{II)} \qquad \frac{dR}{d\varphi} = 2 s^2 \sin \varphi \cos \varphi - 2 s (\cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi) = 0,$$

also

$$s \sin \varphi \cos \varphi = \cos^2 \varphi - \sin^2 \varphi$$

oder

$$s = \operatorname{ctg} \varphi - \operatorname{tg} \varphi, \quad \text{d. h.} \quad \operatorname{tg}^2 \varphi = 1 - s \operatorname{tg} \varphi;$$

folglich ist

$$\operatorname{ctg}\varphi = +\frac{s}{2} \pm \sqrt{1+\frac{s^2}{4}} \text{ und } \operatorname{tg}\varphi = -\frac{s}{2} \pm \sqrt{1+\frac{s^2}{4}}.$$

Hieraus ergeben sich zwei Werte φ_1 und φ_2, wo $\operatorname{tg}\varphi_1 = -\operatorname{ctg}\varphi_2$, d. h. $|\varphi_2 - \varphi_1| = 90^0$; der **maximale** Radius $r = a$ und der **minimale** $r = c$ **stehen also senkrecht aufeinander.**

Um zu finden, ob $\measuredangle \varphi_1 < 90^0$ dem **Maximum** a oder dem **Minimum** c zugehört, bilden wir

$$\text{III)} \qquad \frac{d^2 R}{d\varphi^2} = 2s^2(\cos^2\varphi - \sin^2\varphi) + 8s\sin\varphi\cos\varphi;$$

dieser Ausdruck wird für $\varphi = \varphi_1 < 90^0$ positiv, folglich hat $r = \sqrt{\frac{1}{R}}$ für $\varphi = \varphi_1 < 90^0$ ein **Maximum**, für $\varphi = \varphi_2 > 90^0$ ein **Minimum**, $r = a$ schließt also mit $+X$ einen spitzen Winkel ein, $r = c$ einen stumpfen (vgl. Fig. 6).

Setzen wir jetzt in Formel I a bzw. c für r ein und φ_1 bzw. φ_2 für φ, so wird

$$\frac{1}{a^2} = 1 + s^2\sin^2\varphi_1 - 2s\sin\varphi_1\cos\varphi_1 \quad \text{und}$$

$$\frac{1}{c^2} = 1 + s^2\sin^2\varphi_2 - 2s\sin\varphi_2\cos\varphi_2;$$

substituiert man nach II s durch $\operatorname{ctg}\varphi_1 - \operatorname{tg}\varphi_1$ und ebenso $s\sin\varphi_1\cos\varphi_1$ durch $\cos^2\varphi_1 - \sin^2\varphi_1$, so wird

$$\frac{1}{a^2} = \sin^2\varphi_1 + \frac{\sin^4\varphi_1}{\cos^2\varphi_1} = \frac{\sin^2\varphi_1}{\cos^2\varphi_1}(\cos^2\varphi_1 + \sin^2\varphi_1) = \operatorname{tg}^2\varphi_1.$$

Folglich ist $a = \operatorname{ctg}\varphi_1$, und ebenso findet man

$$c = \operatorname{ctg}\varphi_2 = \operatorname{tg}\varphi_1$$

$$c = \frac{1}{a}; \; a - c = \operatorname{ctg}\varphi_1 - \operatorname{tg}\varphi_1 = 2\operatorname{ctg}2\varphi_1 = s.$$

Die Größe s der Schiebung ist also gleich der Differenz der Ellipsoid-Hauptachsen a und c.

Der Kreisradius hat also in der einen Richtung die **Elongation** $a - 1$, in der anderen die **Kontraktion** $1 - c$ erfahren.

Gehen wir nun von der Deformationskurve zum **Deformationskörper** über, legen die Y-Achse senkrecht zur Zeichenebene XZ und bedenken, daß in der Richtung Y, da sie senkrecht zur Ebene XZ der Schiebung liegt, keine Längenänderung des Kugelradius stattfinden kann.

Für einen beliebigen Punkt $x_1\, y_1\, z_1$ der Kugeloberfläche gilt

$x_1^2 + z_1^2 = 1 - y_1^2$; durch die Deformation geht die Strecke x_1 in x_2 über, wo $x_2 = x_1 + s z_1$, folglich ist nach der Deformation

IV) $$1 - y_1^2 = x_2^2 - 2 s x_2 z_1^2 + s^2 z_1^2 + z_1^2.$$

Transformiert man jetzt die Koordinaten von dem bisherigen System X, Y, Z auf das neue a, Y, c, wo a und c gegen X und Z um φ_1 gedreht sind, und nennt die neuen Koordinaten unseres Punktes x, y, z, so wird $x_2 = x \cos\varphi_1 - z \sin\varphi_1$, $y_1 = y$, $z_1 = z \cos\varphi_1 + x \sin\varphi_1$, folglich geht die Gleichung IV über in

$$1 - y^2 = x^2 \cos^2\varphi_1 - 2 x z \sin\varphi_1 \cos\varphi^1 + z^2 \sin\varphi_1 - 2 s (x \cos\varphi_1 - z \sin\varphi_1)(z \cos\varphi_1 + x \sin\varphi_1) + s^2 z^2 \cos^2\varphi_1 + 2 s^2 x z \sin\varphi_1 \cos\varphi_1 + s^2 x^2 \sin^2\varphi_1 + z^8 \cos^2\varphi_1 + 2 x z \sin\varphi_1 \cos\varphi_1 + x^2 \sin^2\varphi_1.$$

Berücksichtigt man, daß $s = \operatorname{ctg}\varphi_1 - \operatorname{tg}\varphi_1$, so erhält man nach kleinen Umformungen für die rechte Seite dieser Gleichung

$$x^2 \sin^2\varphi_1 + z^2 \cos^2\varphi_1 + \frac{z^2 \cos^4\varphi_1}{\sin^2\varphi_1} + \frac{x^2 \sin^4\varphi_1}{\cos^2\varphi_1}$$

oder

$$x^2 \sin^2\varphi_1 \frac{(\cos^2\varphi_1 + \sin^2\varphi_1)}{\cos^2\varphi_1} + z^2 \cos^2\varphi_1 \frac{(\sin^2\varphi_1 + \cos^2\varphi_1)}{\sin^2\varphi_1}$$

also $1 - y^2 = x^2 \operatorname{tg}^2\varphi_1 + z^2 \operatorname{ctg}^2\varphi_1$ und schließlich, da $\operatorname{ctg}^2\varphi_1 = a^2$ und $\operatorname{tg}^2\varphi_1 = c^2$ ist,

$$\frac{x^2}{a^2} + y^2 + \frac{z^2}{c^2} = 1,$$

das ist aber die Gleichung eines Ellipsoides mit den Achsen a, 1, c. Da $a = \frac{1}{c}$, so ersieht man hieraus zugleich, daß das Deformationsellipsoid das gleiche Volumen hat wie die anfängliche Kugel. Man nennt a und c die Hauptachsen der Schiebung; Fig. 6 zeigt, daß beide Hauptachsen bei der Schiebung die gleiche Drehung um $\psi = 90 - 2\varphi_1$ erfahren haben.

Es sei noch erwähnt, daß die Fig. 6 mittels der Schiebungselemente des Kalkspates konstruiert ist; $\varphi_1 = 35^0 26'$, $\varphi_2 = 125^0 26$, $a = 1{,}406$, $c = 0{,}712$, $a - c = s = 0{,}694$; $\psi = 90 - 2\varphi_1 = 19^0 8'$.

Bei den Schiebungen des Kalkspates fungiert als Gleitfläche („erste“ Kreisschnittsebene) K_1 eine Fläche des stumpfen negativen Rhomboeders $(\bar{1}012)$; da dieses aus drei gleichwertigen Paaren paralleler Flächen besteht, so können Gleitungen nach drei Ebenen vor sich gehen; es sind dies die drei die Polkanten des Spaltungsrhomboeders abstumpfenden Ebenen, parallel denen die natürlichen und künstlichen Zwillingslamellen verlaufen (Fig. 2), letztere sind eben nichts anderes als der Effekt einfacher Schiebungen.

Die „zweite" Kreisschnittsebene K_2 des Kalkspates ist eine Fläche des Spaltungsrhomboeders $(10\bar{1}1)$. Schleifen wir senkrecht zu den beiden Kreisschnittsebenen K_1 und K_2 des Kalkspates, d. h. parallel der „Ebene der Schiebung" eine Fläche an einem Spaltungsstück an, so liegen in ihr die größte und die kleinste Achse a und $\frac{1}{a}$ des Deformationsellipsoides. Gravieren wir auf dieser Fläche einen Kreis mit dem Radius 1 ein und bewirken — etwa nach Baumhauers Methode — einfache Schiebung nach K_1, so geht, wie Fig. 7 zeigt, der Kreis in eine Ellipse mit den Achsen $a = 1{,}406$ und $c = \frac{1}{a} = 0{,}712$ über; diejenigen beiden Radien dieser Ellipse, die parallel den beiden Kreisschnittsebenen K_1 und K_2 liegen, müssen die Länge 1 haben. Die

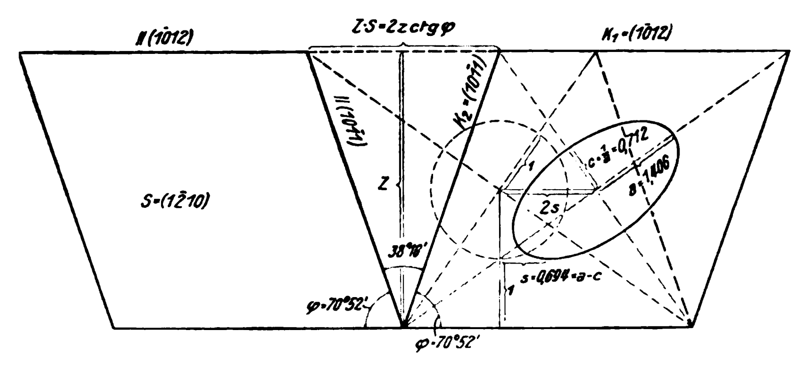


Fig. 7.

aus dem auf irgendeiner Kristallfläche eingravierten Einheitskreis durch einfache Schiebung hervorgehende Ellipse läßt sich nach Orientierung und Dimensionen berechnen, wenn man die Winkel zwischen der betr. Kristallfläche und den beiden Kreisschnittsebenen sowie den Winkel zwischen beiden Kreisschnittsebenen kennt.

Am Kalkspat graviert man den Kreis am einfachsten auf eine Spaltungsfläche und führt dann die einfache Schiebung aus; Fig. 8a, b zeigt zwei modellartige Spaltungsrhomboeder mit je einer Spaltungsfläche parallel der Zeichenebene; die entstehende Ellipse hat die Achsen $a' = 1{,}233$ und $c' = \frac{1}{a'} = 0{,}811$. Da nämlich in diesem Falle die gravierte Spaltfläche der Gleitrichtung η_1 parallel liegt, so ver-

schieben sich in jedem Kreisquadranten unendlich viele Flächendifferentiale $dz\sqrt{1-z^2}$ derart, daß deren mit 4 multipliziertes Integral, d. h. der Kreisinhalt $J_K = 4\int\limits_0^1 dz\sqrt{1-z^2}$ beim Übergang in den Inhalt J_E der Ellipse konstant bleibt; da nun $J_K = \pi$ und $J_E = a'c'\pi$, so ist $a' = \frac{1}{c'}$, (für andere Flächen gilt das aber im allgemeinen nicht). Da ferner die beiden Einheitsradien der Ellipse parallel den Spuren der beiden

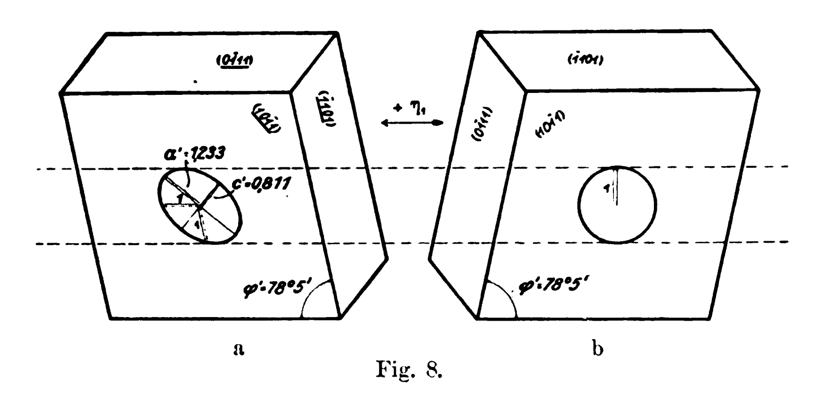


Fig. 8.

Kreisschnittsebenen K_1 und K_2 liegen und symmetrisch zu a' und c', so gilt für den Einheitsradius

$$1 = \frac{a'^2 c'^2}{a'^2 \sin^2\varphi + c'^2 \cos^2\varphi} = \frac{1}{a'^2 \sin^2\varphi + \frac{\cos^2\varphi}{a'^2}},$$

wo 2φ der Winkel der Spuren beider Kreisschnittsebenen auf der Spaltungsfläche ist ($\varphi = 39^0\, 2\,^1\!/_2{}'$), hieraus folgt die reduzierbare Gleichung 4. Grades

$$a'^4 \sin^2\varphi - a'^2 + \cos^2\varphi = 0,$$

mithin

$$a' = \sqrt{\frac{1}{2\sin^2\varphi} \pm \frac{1}{2\sin^2\varphi}\sqrt{1 - 4\sin^2\varphi\cos^2\varphi}}\,.$$

Praktisch sahen wir in diesem Kapitel kurz folgendes: Haben wir an einer Kristallart die Gleitfläche K_1 und die zweite Kreisschnittsebene K_2 ermittelt und ihren Winkel $2\varphi_1$ gemessen, so ergibt $\operatorname{ctg}\varphi_1 = a$ die größte Achse des Deforma-

tionsellipsoides, $\operatorname{tg} \varphi_1 = \frac{1}{a} = c$ die kleinste Achse des Deformationsellipsoides, $2 \operatorname{ctg} 2 \varphi_1 = a - c = s$ die Größe der Schiebung, d. h. den Verschiebungsbetrag einer zu K_1 parallelen und um die Längeneinheit von K_1 entfernten Ebene.

Drehung des Achsenkreuzes und der Kristallflächen.

O. Mügge, der sich um das Studium einfacher Schiebungen besonders verdient gemacht hat und an einer ganzen Reihe natürlicher und künstlicher Kristallarten derartige Deformationen auffand, entdeckte 1889 an dem triklinen $BaCdCl_4 \cdot 4\,H_2O$ Schiebungen nach einer irrationalen Gleitfläche. Hier läßt sich also die Gleitfläche nicht durch ganzzahlige Indizes bezeichnen. Mügges im nächsten Kapitel von uns mitgeteilte Transformationsformel der Flächenindizes lehrt folgendes. Bezeichnen wir wieder die Gleitfläche mit K_1, die zweite Kreisschnittsebene mit K_2, die Gleitrichtung mit η_1 und die sog. Grundzone, d. h. die Schnittlinie von K_2 mit der Ebene S der Schiebung, mit η_2, wobei S die zu K_1 und K_2 senkrechte Ebene bedeutet. Sollen nun Flächen mit ganzzahligen Indizes nach ihrer durch einfache Schiebung bewirkten Kippung und der damit verbundenen Änderung der Indizes wieder ganzzahlige Indizes besitzen, wie es die Erfahrung lehrt, so müssen stets 2 Schiebungselemente und zwar entweder K_1 und η_2 oder K_2 und η_1 rational, d. h. durch ganzzahlige Flächenindizes bzw. Kantenindizes darstellbar sein. Alle vier Schiebungselemente K_1, K_2, η_1, η_2 sind nur in ganz speziellen Fällen gleichzeitig rational (z. B. bei den Schiebungen des Kalkspats). Sind K_1 und η_2 rational, so spricht man von Schiebungen erster Art, sind K_2 und η_1 rational, von Schiebungen zweiter Art. Es läßt sich nun leicht einsehen, daß durch eine Schiebung erster Art zwei in K_1 liegende Kanten ξ_2 und ζ_2 sowie die Kante η_2 in die drei gleichwertigen Kanten ξ'_2, ζ'_2, η'_2 übergeführt werden und daß diese zu den drei ersteren spiegelbildlich symmetrisch sind in bezug auf die Ebene K_1. Durch eine Schiebung zweiter Art dagegen gehen die rationale Gleitrichtung η_1 sowie zwei in der zweiten Kreisschnittsebene K_2 liegende Kanten ξ_1 und ζ_1 in die gleichwertigen rationalen Richtungen η'_1, ξ'_1, ζ'_1 über, und diese sind zu den drei ersteren spiegelbildlich symmetrisch in bezug auf eine zur Gleitrichtung η_1 senkrechte Ebene. Betrachten wir in beiden obigen Fällen die rationalen Richtungen ξ, η, ζ als Koordinatensystem, so ist also das Koordinatensystem (Achsenkreuz) nach der Schiebung symmetrisch zu demjenigen vor der Schiebung. Da aber durch die Lage und die In-

dizes dreier eine Ecke bildender Kanten (siehe Einleitung) die Lage jeder Kante von gegebenen Indizes eindeutig bestimmt ist, so wird jedes beliebige Achsenkreuz in jene symmetrische Lage übergeführt. Bringen wir also eine Hälfte eines Kristalles durch einfache Schiebung in Zwillingsstellung zur andern und schleifen an der deformierten Hälfte eine Fläche an, welche zu deren Koordinatensystem ξ', η', ζ' die gleiche Lage hat wie eine Fläche der nicht deformierten Hälfte zu deren Koordinatensystem ξ, η, ζ, so daß also beide Flächen die gleichen Indizes erhalten, so liegen sie genau so symmetrisch zueinander wie es die Koordinatensysteme ξ, η, ζ und ξ', η', ζ' nach obiger Darstellung tun. Da nun aber eine Fläche durch Schiebung eine Änderung ihrer Indizes erfährt, so liegt der deformierte Teil einer Fläche im allgemeinen nicht symmetrisch zu dem undeformierten. Fig. 9 stellt einen Kalkspat, projiziert auf die Ebene S der Schiebung dar, so daß also die beiden Kreisschnittsebenen K_1 und K_2 senkrecht zur Zeichenebene liegen, die Gleitrichtung η_1 aber in der Zeichenebene; η_1 oder die Spur der Gleitfläche K_1 zieht von links unten nach rechts oben

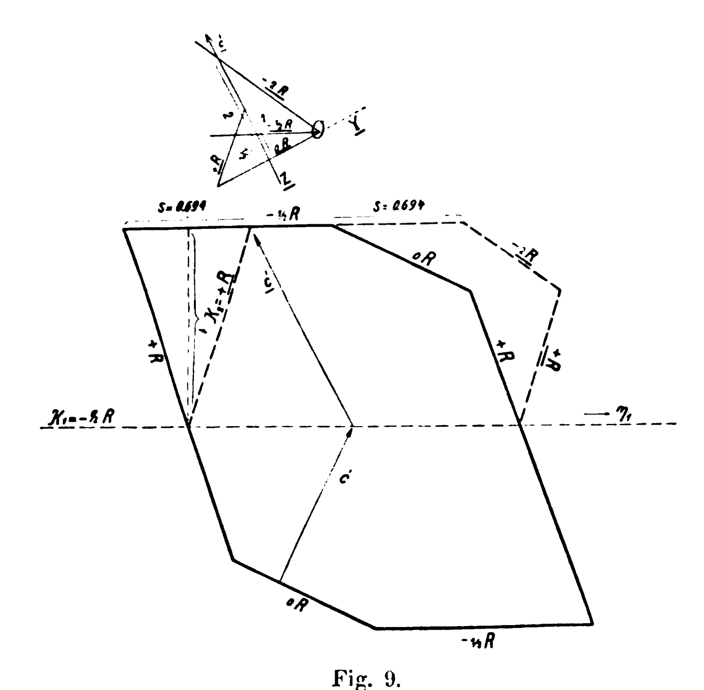


Fig. 9.

durch die Mitte des Kristalls, dessen links oben von K_1 liegende Hälfte undeformiert ausgezogen und deformiert gestrichelt gezeichnet ist. Der Kristall ist u. a. von mehreren senkrecht zur Zeichenebene liegenden Flächen umgrenzt, nämlich von der Basis oR (senkrecht zu ihr liegt die optische Achse c), von der Spaltfläche $+R$ (welche parallel der zweiten Kreisschnittsebene K_2 ist) und von $-\frac{1}{2}R$ (welches parallel der Gleitfläche K_1 liegt); zu jeder dieser drei Flächen ist eine parallele Gegenfläche vorhanden. Um die Kippung der Flächen zu konstruieren, haben wir jeden Punkt der diese Flächen darstellenden Linien in der Richtung $\rightarrow \eta_1$ um einen Betrag zu verschieben, der gleich sz ist; hier ist s die „Größe der Schiebung" $= 0{,}694$ und z der Abstand des Punktes von η_1. Man sieht, daß die gestrichelten deformierten Flächen links oben nicht symmetrisch zu den undeformierten Flächen rechts unten liegen. Dagegen liegt die optische Achse $\boldsymbol{c}$ der deformierten Hälfte symmetrisch zur optischen Achse c der nicht deformierten, denn c und $\boldsymbol{c}$ sind ja gleichwertige Richtungen, und solche liegen ebenso wie gleichwertige Flächen symmetrisch im deformierten und im undeformierten Teil. Machen wir die optische Achse c zur Koordinatenachse Z und die zu ihr senkrechte Richtung der Zeichenebene zu Y, ebenso in der deformierten Zwillingshälfte $\boldsymbol{c}$ zu $\boldsymbol{Z}$ und die zu $\boldsymbol{c}$ Senkrechte zu $\boldsymbol{Y}$, so zeigt sich, daß z. B. die Basis oR des undeformierten Teils senkrecht zu c liegt, daß dagegen die aus oR durch Schiebung hervorgegangene Fläche $-2\boldsymbol{R}$ die Achse $\boldsymbol{c}$ schräg schneidet, und zwar bildet sie auf $\boldsymbol{c}$ einen doppelt so großen Abschnitt als die Spaltfläche $+\boldsymbol{R}$ und einen viermal so großen als die Gleitfläche $-\frac{1}{2}\boldsymbol{R}$, während diese drei Flächen $-2\boldsymbol{R}$, $+\boldsymbol{R}$, $-\frac{1}{2}\boldsymbol{R}$ die Achse $\boldsymbol{Y}$ in einem und demselben Punkte O schneiden. Ganz allgemein gilt: Die Kippung der Kristallflächen ist von ihrer Lage zu K_1 und K_2 abhängig; alle diejenigen und nur diejenigen Ebenen, welche parallel der Gleitrichtung η_1 liegen, erfahren keine Kippung, während die zweite Kreisschnittsebene K_2 von allen Flächen die größte Kippung erfährt, wie ich 1913 zeigte.

Transformationen der Indizes.

O. Mügge hat 1889 die Transformationsformel für die Änderung der Flächenindizes in allgemeingültiger Weise abgeleitet. Sind bei Schiebungen erster Art (hkl) die Indizes der rationalen Gleitfläche K_1 und $[uvw]$ die Indizes der rationalen Grundzone η_2 (siehe voriges Kapitel) oder bei Schiebungen zweiter Art (hkl) die Indizes der rationalen zweiten Kreisschnittsebene K_2 und $[uvw]$ die Indizes der rationalen

Gleitrichtung η_1, so gehen die Indizes (pqr) irgendeiner Fläche über in $(p'q'r')$, und es ist

$$\varrho p' = p(uh + vk + wl) - 2h(up + vq + wr)$$
$$\varrho q' = q(uh + vk + wl) - 2k(up + vq + wr)$$
$$\varrho r' = r(uh + vk + wl) - 2l(up + vq + wr),$$

wo ϱ ein Proportionalitätsfaktor ist.

Diese Gleichungen zeigen, daß alle diejenigen und nur diejenigen Ebenen keine Änderung ihrer Indizes erfahren, die entweder η_1 oder η_2 parallel sind. Zugleich ergibt sich, daß es für die Flächenveränderung gleichgültig ist, ob Schiebungen erster Art mit den Elementen $K_1 = (hkl)$, $\eta_2 = [uvw]$ vor sich gehen oder Schiebungen zweiter Art mit den Elementen $K_2 = (hkl)$, $\eta_1 = [uvw]$. Zwei in dieser Beziehung stehende Schiebungen entdeckte Mügge 1889 am triklinen $BaCdCl_4 \cdot 4\,H_2O$, wo Schiebungen parallel $K_1 = (010)$ mit $\eta_2 = [010]$ sowie solche parallel $\eta_1 = [010]$ mit $K_2 = (010)$ vor sich gehen, und auch an anderen Substanzen und nannte sie „reziprok".

Praktisch sei noch folgendes bemerkt. Jede ebene Kristallfläche bildet mit ihrer durch Schiebung gekippten Partie eine gerade Schnittlinie, welche der Gleitfläche K_1 parallel liegen muß; zwei solche Schnittlinien bestimmen also die Lage der Gleitfläche K_1. Die Schnittlinie zweier Flächen, welche nach vollzogener Schiebung keine Kippung zeigen, ist parallel der Gleitrichtung η_1. So erfährt man die entweder parallel zu K_1 oder senkrecht zu η_1 liegende Symmetrieebene des Zwillings und kann nunmehr die Indizes-Änderung der Flächen aus deren mittels Reflexionsgoniometers gemessenen Kippungen berechnen. Geht eine Fläche (pqr) über in $(p'q'r')$ und eine Fläche $(p_1q_1r_1)$ in $(p'_1q'_1r'_1)$, so bestimmen die Schnittkante von (pqr) und $(p_1q_1r_1)$ sowie diejenige von $(p'q'r')$ und $(p'_1q'_1r'_1)$ eine parallel der Grundzone η_2 liegende Fläche F_1; ebenso bestimmen die Schnittkante von (pqr) und $(p'_1q'_1r'_1)$ sowie diejenige von $(p_1q_1r_1)$ und $(p'q'r')$ eine parallel η_2 liegende Fläche F_2; folglich ist die Schnittkante von F_1 und F_2 ident mit η_2. Aus η_1 und η_2 oder aus K_1 und η_2 lassen sich K_1 und K_2 bzw. η_1 und K_2 berechnen. Auch die Untersuchung der optischen Interferenzbilder deformierter Flächenteile kann zur Ermittlung der Schiebungselemente dienen. Fig. 10 zeigt einen Aragonit-Kristall, auf die Fläche (001) projiziert. Beim Erhitzen auf 300° C sind zwei Zwillingslamellen entstanden, die eine durch Schiebung parallel $K_1 = (110)$, die andere durch Schiebung parallel $K_1 = (1\bar{1}0)$. Die erstere Lamelle verursacht auf $(\bar{1}10)$ einen einspringenden Knick (in Fig. 10 rechts oben); bricht man die Ecke (rechts oben) ab, legt

das kleine Fragment mit dem gekippten Flächenteil von $(\bar{1}10)$ auf einen Objektträger, benetzt die nun oben liegende Bruchfläche mit einem Tropfen Zedernholzöl und betrachtet das Fragment zwischen gekreuzten Nicols im konvergentstrahligen Licht, so beobachtet man den senkrechten Austritt der sog. stumpfen Bisektrix; da letztere nun im Aragonit bekanntermaßen senkrecht zu (010) orientiert ist, so muß durch die Schiebung nach (110) die Fläche (110) in **(010)** übergeführt sein. Untersucht man ebenso die Fläche (001) (= Projektionsebene von Fig. 10), welche übrigens keine Knicke zeigt, so findet man, daß

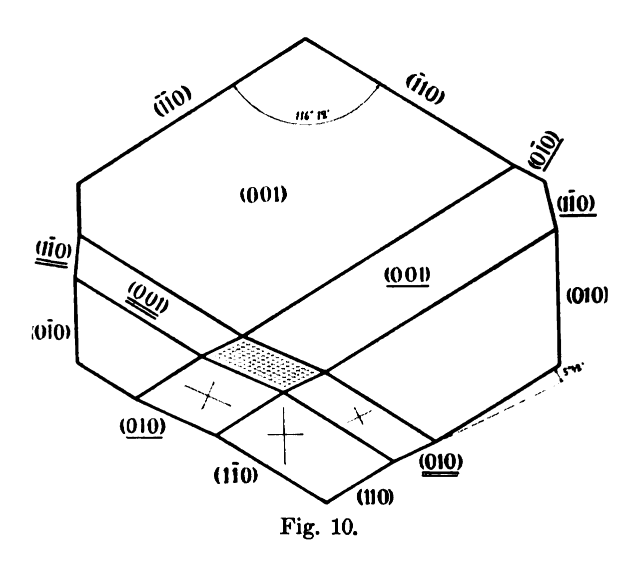


Fig. 10.

sowohl der Hauptteil als auch die beiden Lamellen die beiden optischen Achsen symmetrisch zur Plattennormale austreten lassen, jedoch ist die durch beide optische Achsen gehende Ebene in dreifacher Weise orientiert, nämlich parallel den kürzeren Balken der drei in Fig. 10 gezeichneten Kreuze; hieraus ergibt sich, daß die Fläche (001) bei den zwei Schiebungen ihre Eigenschaften, folglich auch ihre Indizes beibehielt, jedoch jedesmal eine Drehung in sich selbst erfahren hat derart, daß die optische Achsenebene jeder Lamelle zu derjenigen des Hauptteils spiegelbildlich liegt in bezug auf die Gleitfläche K_1. Aus diesen optischen Beobachtungen ergibt sich $K_1 = (110)$ und $K_2 = (\bar{1}30)$ für die eine Schiebung, $K_1 = (1\bar{1}0)$ und $K_2 = (130)$ für die andere. Wo sich zwei Lamellen kreuzen bildet sich im allgemeinen ein Kanal, dessen Achse parallel der Schnittlinie beider Gleitflächen liegt, und

dessen Querschnittsform, in Fig. 10 doppelt schraffiert, sich leicht berechnen läßt; G. Rose hat 1869 zuerst solche „hohle Kanäle“ des Kalkspats genau untersucht und beschrieben.

Fig. 11 [1]) zeigt die Photographie einer parallel der Basis (001) orientierten Platte von Aragonit (10fach linear vergrößert) mit dicken Lamellen parallel (110) und einer feinen Lamelle parallel $(1\bar{1}0)$, analog Fig. 10. Die Hauptpartie dieser Platte und das System der parallel (110) eingelagerten dicken Lamellen liefern, wie oben gesagt und wie es Fig. 12 nach einer Photographie zeigt, zusammen im konvergentstrahligen Lichte zwischen gekreuzten Nicols ein zweifaches Achsenbild mit 2 + 2 ziemlich steil austretenden optischen Achsen, deren Ebenen unter ungefähr 60° (ebenso wie die kurzen Kreuzbalken der Fig. 10) gegeneinander gedreht und beide senkrecht zur Platte (001) orientiert sind.

Numerische Daten.

Der deformierte Teil einer Fläche ist meist genau so eben und glatt wie der undeformierte. Die Fehlergrenzen der reflexionsgoniometrischen Methode sind daher für die deformierten Partien zweier Flächen die gleichen wie für die nicht deformierten, d. h. in den günstigsten Fällen $\pm \frac{1}{2}'$. A. Brezina maß 1880 an Kalkspat den Winkel zwischen deformierter und nicht deformierter Partie einer Spaltfläche zu 38° 18′, während es sich zu 38° 17′ berechnet; die Abweichung von 1′ dürfte innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Da durch die Schiebung ein Kohäsionsminimum im Niveau der Gleitfläche entsteht, so kann man die verschobene Partie von der nicht deformierten längs der gegenseitigen Begrenzungsebene K_1 abspalten. Man nennt die so freigelegte Fläche zum Unterschied von den Spaltungsflächen undeformierter Kristalle (die sich in bestimmten Richtungen in jedem beliebigen Niveau freilegen lassen) Absonderungsflächen. Am Kalkspat läßt sich nach vollzogener Schiebung eine sehr ebene und glänzende Absonderungsfläche parallel der Gleitfläche $(01\bar{1}2)$ bloßlegen, was schon Reusch 1867 entdeckte; A. Brezina maß 1880 den Winkel zwischen einer Absonderungsfläche und einer Spaltungsfläche des Kalkspats zu 37° 29 ½′, während er sich zu 37° 27 ½′ berechnet; auch hier dürfte die Differenz (2′) innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

Die Dicke der durch Schiebungen entstandenen Lamellen kann sehr geringe Beträge haben. R. W. Wood berechnete sie 1909 für Lamellen ∥ (001) des monoklinen Kaliumchlorats $\geq 0{,}2\ \mu$, ich maß sie 1913 an Lamellen des Aragonit (Fig. 10) $\geq 1\ \mu$.

1) Die Figuren 11, 12, 14 u. 21a, b befinden sich auf Tafel I.

Chemische Formel	Mineralname	$[\eta_1]$ oder (K_1)	(K_2) oder $[\eta_2]$	$2\varphi_1$	s	Symmetrieklasse
Fe		(112)	(112)	70° 31 ¾′	0,707	reguläre Holoedrie
Bi		(01$\bar{1}$2)	(0$\bar{1}$11)	86° 38′	0,118	rhomboedr. Hemiedrie
$CaCO_3$	Kalkspat	(01$\bar{1}$2)	(0$\bar{1}$11)	70° 51 ¾′	0,694	„ „
$NaNO_3$	Natronsalpeter	(01$\bar{1}$2)	(0$\bar{1}$11)	69° 22′	0,753	„ „
Fe_2O_3	? Eisenglanz	(0111)	(0112)	84° 8′	0,206	„ „
NiS	Millerit	(01$\bar{1}$2)	(01$\bar{1}$0)	79° 14′	0,380	„ „
$CaMg(CO_3)_2$	? Dolomit	(02$\bar{2}$1)	? (0111)	73° 37′	0,588	rhomboedr. Tetartoed.
Ag_3SbS_3	? Pyrargyrit	(01$\bar{1}$4)	(01$\bar{1}$0)	77° 10′	0,456	2. hemim. „
TiO_2	? Rutil	(011)	(0$\bar{3}$1)	83° 37′	0,224	tetrag. Holoedrie
$CaCO_3$	Aragonit	(110)	(1$\bar{3}$0)	86° 16′	0,130	rhomb. Holoedrie
$MgKCl_3 \cdot 6\,H_2O$	Carnallit	(110)	(1$\bar{3}$0)	88° 37′	0,048	„ „
KNO_3	Kalisalpeter	(110)	(1$\bar{3}$0)	88° 50′	0,011	„ „
$(NH_4)_2SO_4$		(110)	(1$\bar{3}$0)	88° 48′	0,041	„ „
„		(130)	(1$\bar{1}$0)	„	„	„ „
$TlNO_3$		(120)	(1$\bar{2}$0)	88° 46′	0,043	„ „
$CaSO_4$	Anhydrit	(101)	($\bar{1}$01)	83° 30′	0,228	„ „
$BaSO_4$	? Baryt	(110)	(1$\bar{1}$0)	78° 22 ½′	0,411	„ „
$(CHCO)_2O$		(101)	($\bar{1}$01)	73° 45′	0,583	„ „
$NiNH_4Cl_3 \cdot 6\,H_2O$		(110)	(1$\bar{1}$0)	88° 36′	0,049	„ „
„		(111)	[112]	88° 35′	„	„ „
$KAl(SiO_3)_2$	Leucit	(110)	(1$\bar{1}$0)	?	?	„ „
„	„	(101)	($\bar{1}$01)	?	?	„ „
„	„	(011)	(0$\bar{1}$1)	?	?	„ „
$Mg(H_5C_4O_6)_2 \cdot 4\,H_2O$		(110)	(1$\bar{1}$0)	86° 58′	0,106	rhomb. Hemiedrie
$MgCa(SiO_3)_2$	Diopsid	(001)	(100)	74° 10′	0,567	monokl. Holoedrie
$CHC_2H_5(CONH_2)_2$		(001)	(100)	83° 25 ¼′	0,231	„ „
„		(100)	(001)	„	„	„ „
$BaBr_2 \cdot 2\,H_2O$		(100)	(001)	66° 30 ½′	0,870	„ „
„		(001)	(100)	„	„	„ „

Chemische Formel	Mineralname	(η_1) oder (K_1)	(K_2) oder $[\eta_2]$	$2\varphi_1$	s	Symmetrieklasse
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$		(001)	(100)	88° 55′	0,038	monokl. Holoedrie
"		(100)	(001)	"	"	" "
$KClO_3$		(100)	(001)	70° 18′	0,716	" "
"		(001)	(100)	"	"	" "
"		(110)	[110]	71° 30′	0,669	" "
"		[110]	(110)	"	"	" "
$CaSiTiO_5$	? Titanit	[110]	$(13\bar{1})$	73° 21′	0,598	" "
$PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$	Leadhillit	(310)	[110]	89° 18 3/4′	0,014	" "
"	"	[110]	(310)	"	"	" "
$(NH_4)_3H(SO_4)_2$		[110]	(310)	89° 18′	0,024	" "
"		(310)	[110]	"	"	" "
$Al(OH)_3 \cdot 3Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 4H_2O$ . .		(110)	[310]	87° 42 1/2′	0,080	" "
" . .		[310]	(110)	"	"	" "
$NiNa(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$ . . .		[310]	(110)	86° 19 1/2′	0,128	" "
" . . .		(110)	[310]	"	"	" "
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Bischofit	[112]	(111)	78° 35′	0,401	" "
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$		[011]	$(\bar{1}11)$	83° 23′	0,232	" "
Na_3AlF_6	? Kryolith . . .	[110]	(110)	88° 2′	0,069	" "
$Li_2SO_4 \cdot H_2O$		$(\bar{1}21)$	? [012]	?	?	monokl. Hemimorphie
$NaAlSi_3O_8$	? Albit	(010)	[010]	85° 59′	0,142	trikl. Holoedrie
"	"	[010]	(010)	"	"	" "
$BaCdCl_4 \cdot 4H_2O$		(010)	[010]	87° 16 1/4′	0,095	" "
"		[010]	(010)	"	"	" "
$K_2Cd(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$		[010]	(010)	88° 1′	0,069	" "
"		(010)	[010]	"	"	" "
$KMnCl_3 \cdot 2H_2O$		[101]	$(1\bar{1}1)$	?	?	" "
. . . .		$?(1\bar{1}1)$	[101]	"	"	" "

In der Tabelle S. 246—247 bedeuten wieder K_1 und K_2 die Gleitfläche bzw. die zweite Kreisschnittsebene, η_1 und η_2 die Gleitrichtung bzw. die Grundzone, $2\varphi_1$ den Winkel zwischen K_1 und K_2, s die Größe der Schiebung. Die Benennung der Symmetrieklassen ist nach Liebischs „Grundriß der physikalischen Kristallographie" erfolgt. Die natürlichen Kristallarten sind mit ihren chemischen Formeln und mit ihren mineralogischen Namen bezeichnet, die künstlich dargestellten Kristallarten dagegen nur mit ihren chemischen Formeln. An denjenigen Mineralien, deren Namen mit Fragezeichen versehen sind, hat man Schiebungen bisher nicht künstlich hervorrufen, sondern nur aus den Eigenschaften natürlicher Zwillingslamellen mit großer Wahrscheinlichkeit folgern können. Wenn eine Kristallart mehrere gleichwertige Gleitflächen besitzt, so ist nur eine derselben namhaft gemacht, da sich die Anzahl aus der Symmetrie der beistehenden Symmetrieklasse ergibt. Von mehreren schiebungsfähigen Kristallarten einer Kristallgattung ist stets nur eine angeführt (unter Kristallgattung verstehe ich die Summe aller untereinander isomorphen Kristallarten).

Translationen.

Künstliche Deformation des Steinsalzes und des Gipses.

Als E. Reusch 1867 Spaltungswürfel von Steinsalz ($NaCl$) zwischen zwei Würfelflächen preßte, erhielt er auf den vier anderen Würfelflächen je ein System feiner paralleler Streifen, die parallel den zwei gepreßten Flächen verliefen, und auf den zwei gepreßten Flächen je zwei Systeme von Streifen, die den beiden nicht gepreßten Würfelflächenpaaren parallel lagen. Reusch schloß aus der relativen Lage dieser feine Rippen und Rillen darstellenden Streifen zu den Würfelkanten einerseits und zur Druckrichtung andrerseits, daß sich beim Pressen von Steinsalzkristallen in diesen dünne Schichten aneinander hingleiten, daß diese Schichten den Flächen des Rhombendodekaeders parallel sind und daß die Gleitrichtung jeder Schicht parallel der langen Diagonale der ihr parallelen (rhombenförmigen) Rhombendodekaederfläche verläuft. Reusch bezeichnete daher die Flächen des Rhombendodekaeders als „Gleitflächen" des Steinsalzes.

Fig. 13 zeigt einen Spaltungswürfel von Steinsalz, an dem zur Erleichterung der Vorstellung sechs Flächen des Rhombendodekaeders (110) als schmale die Würfelkanten abstumpfende Flächen dargestellt sind; der Doppelpfeil auf jeder Fläche bedeutet die Gleitrichtung der ihr parallelen Schichten. Fig. 14 ist die Photographie der vorderen

Würfelfläche (100) eines Steinsalz-Spaltungswürfels, der zwischen der oberen und unteren Würfelfläche (001) und ($00\bar{1}$) gepreßt wurde; die Streifung verläuft hier entsprechend obigen Ausführungen horizontal.

Reusch machte gleichzeitig noch eine zweite Methode bekannt, am Steinsalz Gleitungen hervorzurufen. Diese sog. „Körnerprobe“ führt zur Entstehung einer „Schlagfigur“, die Reusch aus den Gleitungen des Steinsalzes herleitete, wie er die Schlagfigur des Kalkspates auf dessen Schiebungen zurückführte.

Fig. 15 bedeutet wieder einen Spaltungswürfel von Steinsalz; auf die obere Würfelfläche wurde ein Körner, ein Nagel oder eine Stahlnadel aufgesetzt, die man mit leichtem Schlag in den horizontal auf etwas elastischer Unterlage ruhenden Kristall ein Stück hineintrieb. Die eindringende Spitze preßte etwas von der Kristallsubstanz aus dem

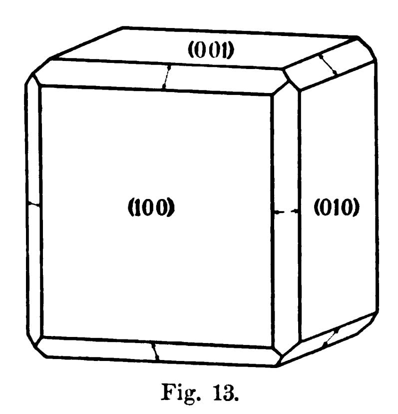


Fig. 13.

Kristall heraus, wobei Schichten parallel den vier unter 45° gegen die betroffene obere Würfelfläche geneigten Rhombendodekaederflächen ins Gleiten kamen; ihre Gleitrichtungen sind in der Fig. 15 durch Pfeile angedeutet. Die auf der Würfelfläche entstandenen Streifen liegen daher diesen vier Rhombendodekaederflächen parallel. Durch dieses divergierende Herausgleiten von vier Schichtensystemen reißen, von der betroffenen Stelle ausstrahlend, vier Sprünge in der Würfelfläche auf, die deren Diagonalen parallel liegen und nach außen hin klaffen; man bezeichnet sie als „Reißflächen“.

Seit 1889 fand O. Mügge solche Gleitungen an einer Reihe andrer Kristallarten auf und präzisierte ihre Eigenart gegenüber den einfachen Schiebungen dahin, daß hier erstens keine Umlagerung der verschobenen Partien in Zwillingsstellung erfolgt und zweitens im

Gegensatz zu der jedesmal konstanten Größe der Schiebung der Gleitbetrag ein beliebiger sein kann und lediglich abhängig von Größe und Dauer des Druckes ist. Das letztere Merkmal ergibt sich daraus, daß das durch Gleitung paralleler Schichten des Kristalles auf einer Fläche desselben entstehende Streifensystem nicht einen einheitlichen Reflex liefert wie die auf einer Kristallfläche austretenden Zwillingslamellen, sondern unzählige in einer Ebene dispergierte Reflexe; bilden letztere ein kontinuierliches Reflexband, so setzen die Oberflächenstreifen eine sog. „Scheinfläche" zusammen. Das erstere Merkmal folgt daraus, daß der mit Oberflächenstreifung ausgestattete Steinsalzkristall der Fig. 14 beim Fortwachsen in übersättigter $NaCl$-Lösung jene Streifung

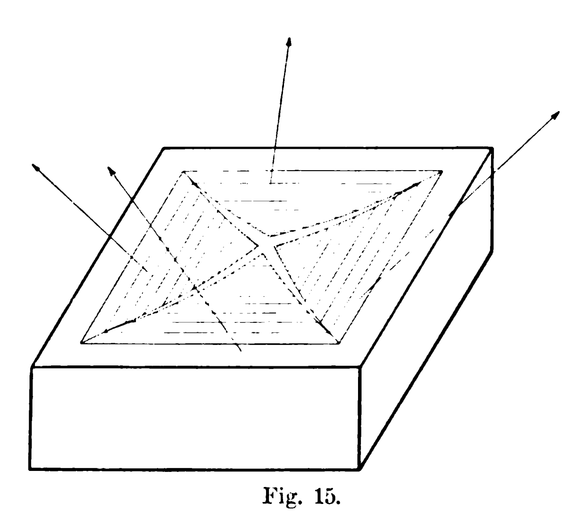


Fig. 15.

verliert und daß, wenn man ihn parallel der vorderen gestreiften Würfelfläche (100) durchspaltet, die beiden so freigelegten Spaltungsflächen keinerlei Streifung zeigen, weil eben die Spaltung der verschobenen Schichten sich in den gleichen Richtungen vollzieht wie in dem nicht deformierten Kristallteil.

Daraufhin bezeichnete Mügge solche Gleitungen als „Translationen", die Gleitfläche als „Translationsebene T", die Gleitrichtung als „Translationsrichtung t" und die Oberflächenstreifung als „Translationsstreifung".

Eine dritte Methode, Translationen zu erzielen, wurde von Mügge bekannt gemacht. Es ist diejenige der Biegung. Biegt man einen Kristall um eine Richtung f als Biegungsachse, welche senkrecht zur

Translationsrichtung *t* und innerhalb der Translationsebene *T* liegt, so kommen parallel *T* orientierte Schichten ins Gleiten in der Richtung *t*. Beistehende Fig. 16 zeigt einen von den Flächen (010), (110), $(1\bar{1}0)$ (111) und $(1\bar{1}1)$ begrenzten Gipskristall. Da die Translationsebene *T* des Gipses (010) ist und die Translationsrichtung *t* die vertikale Kante [001], so hat man den Gips um die Richtung *f* zu biegen, wo *f* in der Ebene (010) = *T* und senkrecht zur Kante [001] = *t* liegt. Fig. 16

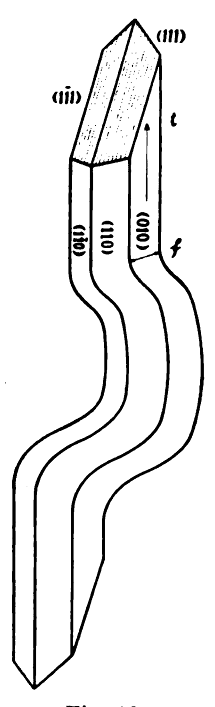


Fig. 16.

zeigt, daß diese Biegung, über die Elastizitätsgrenze hinaus gesteigert, zu Translationen geführt hat, die sich in einem System paralleler Translationsstreifen auf den beiden Flächen (111) und $(1\bar{1}1)$ zu erkennen geben. Diese Streifen liegen, wie nicht anders zu erwarten, parallel der Spur der Translationsebene $T = (010)$; auf allen denjenigen und nur auf denjenigen Flächen, die parallel der Translationsrichtung $t = [001]$ liegen, muß die Streifung fehlen, in Fig. 16 also auf den beiden Flächen (110) und $(1\bar{1}0)$. Damit die Translation sichtbare Beträge erreicht, muß die Biegung einen gewissen Grad überschreiten. Dieser Grad von

Biegung ist beim Gips nur durch eine oberhalb der Elastizitätsgrenze liegende Kraft zu erzielen, weil beim Gips $\frac{G}{E-G}$, wo G die Elastizitätsgrenze und E den Elastizitätsmodul bedeutet, relativ klein ist. Beim elastisch biegsamen Glimmer, wo also $\frac{G}{E-G}$ relativ groß ist, würde ceteris paribus die mit merkbarer Translation verbundene Biegung wohl bereits durch eine unterhalb der Elastizitätsgrenze liegende Kraft zu erreichen sein. Daher führt die Müggesche Methode bei Gips und elastisch ähnlichen Kristallen außer der homogenen Deformation (Translation) eine inhomogene Deformation (permanente Biegung) herbei. Im übrigen hängt der Translationsbetrag offenbar von dem Reibungskoeffizienten der parallel einer Translationsebene T liegenden und in der Translationsrichtung t aneinander hingleitenden Schichten ab. Die Zahl gleichwertiger Translationselemente T und t eines Kristalles ist eine Funktion der Symmetrie seiner Form, während die Zahl ungleichwertiger Elemente von vornherein als unbegrenzt erscheint.

Als Translationsebenen T werden solche Ebenen fungieren, längs denen besonders geringe Reibungen vorhanden sind; die Translationsrichtungen t einer Ebene T werden als Richtungen relativen Reibungsminimums der T-Ebene aufzufassen sein. Lassen sich diese t-Richtungen einer T-Ebene durch Drehungen derart zyklisch ineinander überführen, daß jede dieser Drehungen kleiner als π ist, so entfällt auf jede beiebige Richtung dieser T-Ebene eine Translationskomponente, d. h. die Schichten können dann innerhalb T in jeder beliebigen Richtung gleiten, wofern man nur die Druckrichtung angemessen wählt.

Biegung und Torsion. Flüssige Kristalle.

Wir sahen im vorigen Kapitel, daß durch Beanspruchung auf Biegung Translationen hervorgerufen werden können. Mügge hat darauf aufmerksam gemacht, daß Translationsfähigkeit eines Kristalles Biegungen desselben begünstigt. Das bedeutet zweierlei. Erstens ist die zur Erzeugung einer vorgeschriebenen Biegung aufzuwendende Arbeit geringer, wenn während der Biegung Translationen eintreten, denn eine äußere Kraft leistet am Kristall Biegungsarbeit, welche in Wärme und in potentielle Energie übergeht, bis die wachsende Spannung des Kristalles der Außenkraft das Gleichgewicht hält; treten nun Gleitungen ein, so verringert sich die Kristallspannung, indem potentielle Energie in kinetische und diese in Wärme übergeht, und jetzt kann die wieder überwiegende äußere Kraft neue Biegungsarbeit leisten.

Zweitens wird dadurch, daß das den Biegungsvorgang begleitende Anwachsen der Kristallspannung durch Translation verlangsamt wird, die Biegung größere Beträge erreichen, bevor die wachsende Spannung die Festigkeitsgrenze erreicht und Bruch erfolgt.

Daher läßt sich z. B. ein Paket Papierblätter erstens leichter und zweitens weitgehender verbiegen als ein einziges dem Paket an Dicke und an Substanz gleiches Stück Pappe, denn die Papierblätter translatieren während der Biegung, die Schichten der Pappe nicht.

Es ist klar, daß der Einfluß der Translation auf die Biegbarkeit dann am größten sein muß, wenn man die Biegung um eine Richtung *f* vornimmt, welche innerhalb der Translationsebene *T* und senkrecht zur Translationsrichtung *t* liegt. Der in Fig. 16 abgebildete Gipskristall ist dementsprechend gebogen.

Liegen in einer *T*-Ebene mehrere *t*-Richtungen oder parallel einer *t*-Richtung mehrere *T*-Ebenen, so wird eine Torsion des Kristalls besonders leicht und besonders weitgehend erzielt werden können, und zwar im ersten Fall um eine in *T* liegende Torsionsachse, wobei Biegung um mehrere in der *T*-Ebene liegende *f*-Richtungen eintritt, im zweiten Falle um *t*, wobei sich viele feine von mehreren *T*-Ebenen seitlich begrenzte Prismen um ihre gemeinsame Achse *t* herum winden. Der in Fig. 17 abgebildete Gipszwilling ist um seine vertikale Kante tordiert.

Fig. 18a und b zeigt den Unterschied zwischen reinen Translationen und solchen, die mit Biegung verbunden sind, in schematischer Weise für den Fall der hexagonalen Eiskristalle. Nachdem schon 1864 E. Reusch dünne Eisplatten verbogen und Gleitungen des Eises vermutet hatte, zeigte Mc Connel 1890, daß sich solche Eisplatten besonders leicht durchbiegen, welche parallel der Basis (0001) orientiert sind; und 1895 fand Mügge, daß in der Tat (0001) die Translationsebene des Eises ist, während innerhalb dieser *T*-Ebene die Translation nach jeder beliebigen Richtung vor sich gehen kann, weil aus Symmetriegründen innerhalb *T* mindestens drei unter 120° gegeneinander gedrehte *t*-Richtungen relativen Reibungsminimums vorhanden sein müssen. Fig. 19a, b zeigt zwei Versuche von Mügge am Eis, die der schematischen Fig. 18a, b leicht zugeordnet werden können. Fig. 19a zeigt eine Säule mit quadratischen Endflächen so aus einer Eisplatte herausgesägt, daß die *T*-Ebene einer Säulenfläche entspricht. Wird diese Säulenfläche mit beiden Enden auf zwei Holzstützen horizontal aufgelegt und in der Mitte mit einer Metallplatte belastet, so biegt sie sich unter deren Druck durch, wobei Translationen parallel *T* vor sich

gehen, die man an der horizontalen Streifung auf den zwei quadratischen Endflächen erkennt. Die Biegung ist eine inhomogene, die mit c bezeichneten Pfeile der Fig. 19 a geben die Richtungen der optischen Achse des Eiskristalles an verschiedenen Stellen an.

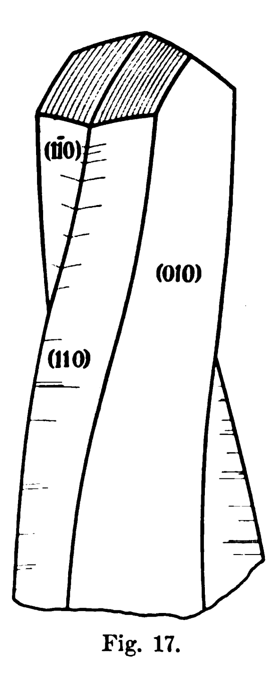


Fig. 17.

Fig. 19 b zeigt eine gleichgeformte Säule, deren quadratische Endflächen jedoch parallel der T-Ebene des Eiskristalles liegen. Die De-

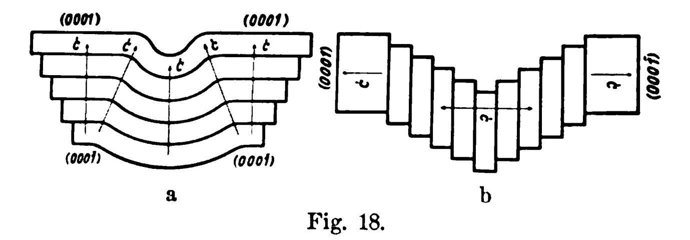


Fig. 18.

formation beruht hier auf reinen Translationen; der Druck der Metallplatte hat viele feine Schichten parallel der T-Ebene aus der Säule heraus nach unten geschoben, so daß man auf der oberen und unteren Säulenfläche Translationsstreifen parallel den quadratischen Endflächen,

also parallel der T-Ebene hinziehen sieht. Die vordere vertikale Säulenfläche der Fig. läßt erkennen, daß die optische Achse c an allen Stellen die gleiche horizontale Orientierung hat. Besäße das Eis gute Spaltbarkeit in einer beliebigen Richtung, so könnte man an jeder

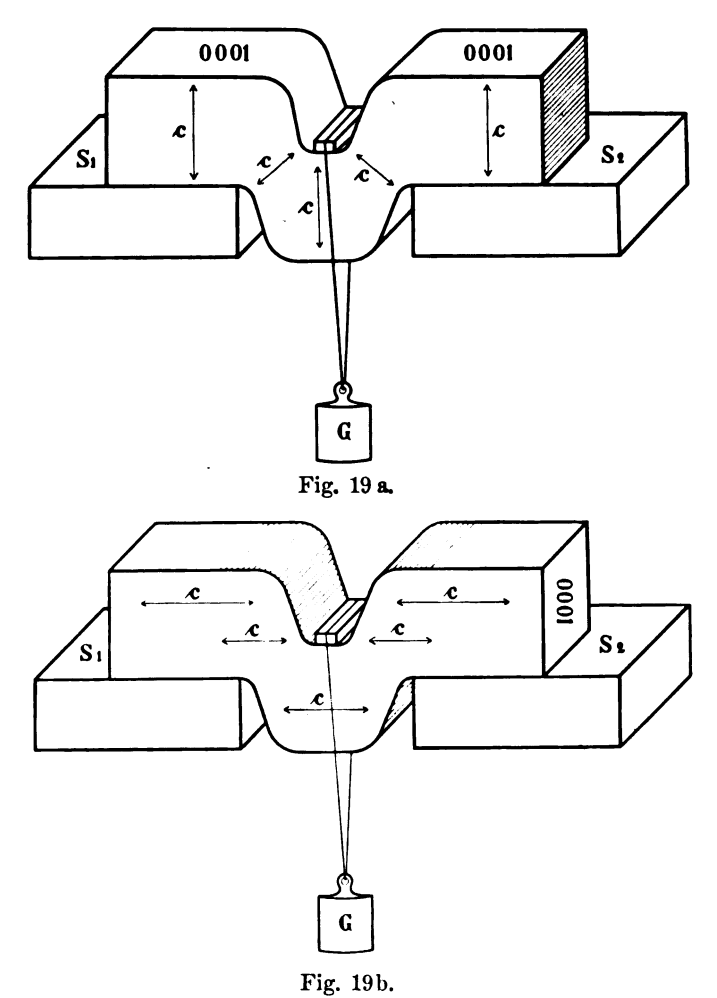


Fig. 19 a.

Fig. 19 b.

Stelle des so deformierten Eisbarrens tadellos ebene Spaltungsflächen freilegen, an dem Eisbarren der Fig. 19 a dagegen nicht.

Wie die Translationen des Eises für die Theorie der Gletscherbewegung von Bedeutung sind, so die von Mügge an den regulär kristallisie-

renden Metallen Au, Ag, Cu entdeckten Translationen für die Metallurgie; hier fungieren die vier Flächenpaare des Oktaeders als T-Ebenen.

Von besonderem theoretischen Interesse ist die **einseitige** Translation mancher Kristalle, welche nur nach **einer** Richtung, nicht auch in der Gegenrichtung zu bewirken ist und 1889 von **Mügge** am $BaBr_2 \cdot 2H_2O$ aufgefunden wurde. Besonders gut ist sie nach **P. Fischer** am monoklinen $KClO_3$ zu studieren, wo die Basis (001) die T-Ebene ist. Von zwei längs T aneinander grenzenden Schichten der Fig. 20a, b, c vermag die obere nur nach links, die untere nur nach rechts zu trans-

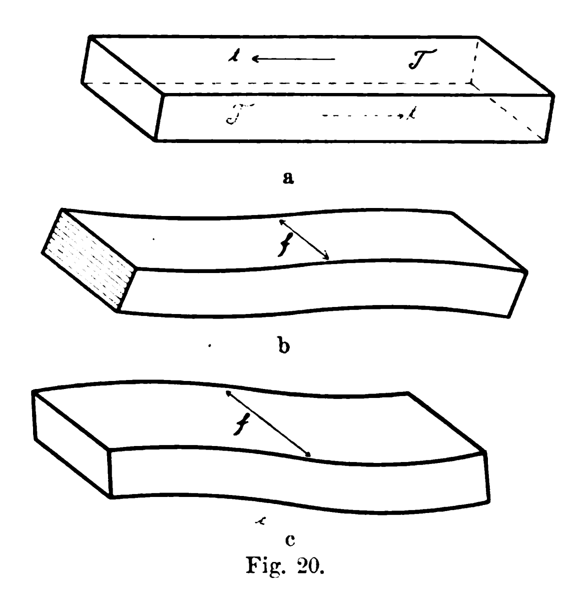


Fig. 20.

latieren; die Folge davon ist eine einseitige Biegsamkeit; an dem Kristall 20a kann man das linke Ende leicht nach oben, das rechte leicht nach unten biegen, wie es Fig. 20b zeigt; die von Fig. 20c gezeigte Verbiegung dagegen wird nicht durch Translation begünstigt.

Einseitigkeit einer Translationsrichtung t ist theoretisch nur dann möglich, wenn weder eine Symmetrieebene senkrecht zu t noch eine geradzählige Symmetrieachse senkrecht oder parallel zu t vorhanden ist.

Die Kaolinblättchen des Modelliertones, die oberhalb 145° stabile Kristallart des AgJ und besonders die Kristallblättchen des Bienenwachses sind äußerst weich und offenbar translationsfähig; letztere leiten bereits hinüber zu den von O. **Lehmann** 1889 am Cholesterylbenzoat entdeckten „flüssigen" und „fließenden" Kristallen, von denen

der Paraazoxybenzoësäureäthylester, der Azoxybromzimtsäureester sowie die in Schmierseifen enthaltenen Oleate von Kalium und Ammonium an Konsistenz den weichen Kristallen des Bienenwachses ziemlich nahe stehen. Sie alle sind offenbar durch hohe Translationsfähigkeit nach wahrscheinlich vielen *T*-Ebenen ausgezeichnet. Ihre sämtlich niedrigen Schmelzpunkte bestätigen die Erfahrung, daß die Plastizität eines Kristalles mit Annäherung an die Schmelztemperatur wächst. So zeigen entsprechend den Versuchen Milchs die Fig. 21a und b die Photos (natürliche Größe) zweier bei 500^0 gebogener bzw. tordierter Steinsalzwürfel, deren Plastizität also mit Annäherung an den Schmelzpunkt (800^0) außerordentlich zunimmt.

Numerische Daten.

Wie bei einfachen Schiebungen längs der Gleitfläche, so kann bei Translationen längs der *T*-Ebene „Absonderung", also eine Teilbarkeit in gewissen Niveaus eintreten, die jedoch meist infolge von Biegungen nicht so eben ist wie bei den Schiebungen. Am Steinsalz maß ich den Winkel zwischen einer parallel $T=(011)$ liegenden Absonderungsfläche, die an der Schlagfigur auf der Spaltungsfläche (001) freigelegt worden war, und dieser Fläche (001) gleich $45^0 12' \pm 5'$, während sich $45^0 0'$ berechnet.

Die Dicke translatierter Schichten maß ich an Steinsalzkristallen gleich 0,7 μ und an Goldkristallen gleich 0,45 μ.

In der folgenden Tabelle der bisher sicher nachgewiesenen Translationen bedeutet wieder *T* die Translationsebene und *t* die Translationsrichtung. Von Kristallarten einer und derselben Gattung ist jedesmal nur eine angeführt. Die natürlichen Kristallarten sind mit chemischer Formel und mit Mineralnamen bezeichnet, die künstlich dargestellten Kristallarten nur mit chemischer Formel.

Von mehreren gleichwertigen *T*-Ebenen oder *t*-Richtungen einer Kristallart ist im folgenden immer nur eine namhaft gemacht, da sich die Anzahl aus der beistehenden Symmetrieklasse ergibt.

Die einseitige Translation von $BaBr_2 \cdot 2\,H_2O$ erfolgt so, daß von je zwei parallel $T=(100)$ aneinandergrenzenden Schichten die vordere nach unten, die hintere nach oben gleitet; bei der einseitigen Translation von $KClO_3$ gleitet von zwei parallel $T=(001)$ aneinandergrenzenden Schichten die obere nach vorn, die untere nach hinten.

Die bisher bekannten Translationsebenen *T* sind also im Gegensatz zu den Gleitflächen K_1 der einfachen Schiebungen sämtlich rational,

Chemische Formel	Mineralname	T	t	Symmetrieklasse
Au	Gold	(111)	? [101]	reguläre Holoedrie
PbS	Bleiglanz	(100)	[110], [010]	„ „
$NaCl$	Steinsalz	(110)	$[1\bar{1}0]$	„ „
KCl	Sylvin	„	„	„ Plagiedrie
NH_4Cl		„	[001]	„ „
H_2O	Eis	(0001)	?	hexagon. Holoedrie
$MgCO_3$	Magnesit	„	$[0001:10\bar{1}1]$	rhomboedr. Hemiedrie
$MgCa(CO_3)_2$	Dolomit	„	„	„ Tetartoedrie
$PbCl_2 \cdot PbCO_3$	Fosgenit	(110)	[001]	tetragon. Holoedrie
$CaSO_4$	Anhydrit	(001)	[010]	rhomb. Holoedrie
Sb_2S_3	Antimonglanz . .	(010)	[001]	„ „
$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$	Gips	„	[001] und ? ⊥ [001]	monokline Holoedrie
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$	Vivianit	„	[001]	„ „
$TlAsS_2$	Lorandit	$(10\bar{1})$	[010]	„ „
$BaBr_2 \cdot 2\,H_2O$		(100)	[001] einseitig	„ „
$(H, K)AlSiO_4$	Muscovit	(001)	?	„ „
$KClO_3$		„	[100] einseitig	„ „
$PbSO_4 . Pb(OH)_2 . 2\,PbCO_3$	Leadhillit	„	?	„ „
$Li_2SO_4 . H_2O$		(100)	?	„ Hemimorphie
„		(301)	?	„ „
„		$(\bar{1}21)$	?	„ „
Al_2SiO_5	Disthen	(100)	[001] ? einseitig	trikline Holoedrie
$KMnCl_3 . 2\,H_2O$		(010)	[101] ? einseitig	„ „

die Translationsrichtungen t anscheinend ebenfalls, doch lassen sich letztere naturgemäß, namentlich wenn ihrer mehrere in einer T-Ebene liegen, nicht so genau und sicher bestimmen wie die letztere.

Schluß.

Probleme.

Beim Studium der Schiebungen und Translationen entsteht wie von selbst eine Reihe sehr mannigfaltiger Probleme.

Die zur Erzeugung von Schiebungen z. B. im Kalkspat oder von Translationen z. B. im Eis gerade hinreichenden einseitigen Drucke werden künftig bei verschiedenen Temperaturen, vielleicht auch unter verschiedenen hydrostatischen Drucken systematisch zu messen sein; auch die einem bestimmten Zuwachs des einseitigen Druckes entsprechende Beschleunigung der Translation ist theoretisch nicht genau vorauszusagen und von großem Interesse.

Besonders bedeutungsvoll scheinen mir die eine Schiebung begleitenden Energieumsetzungen zu sein. Im allgemeinen findet bei Schiebung auf Kosten zugeführter Arbeit u. a. eine Vergrößerung der Oberflächenenergie zum Teil infolge einer Vergrößerung der Kristalloberfläche statt, zum Teil auch dadurch, daß die Änderung der Flächenindizes häufiger von einer Vergrößerung als von einer Verkleinerung der Oberflächenspannung der deformierten Kristallfläche begleitet sein wird.

Führt man also ein Spaltungsrhomboeder von Kalkspat durch Schiebung vollständig in die neue Gleichgewichtslage über, so ist dasselbe nach wie vor von den gleichen sechs Rhomboederflächen begrenzt; der resultierende Körper ist hier also nur durch seine Lage im Raum von dem anfänglichen verschieden und kann durch eine bloße Drehung in die Anfangslage zurückversetzt werden. In diesem Falle wird offenbar die im Anfang der Schiebung zum Herausheben aus der alten Gleichgewichtslage verbrauchte Arbeit beim Einfallen des ganzen Kristalles in die neue Gleichgewichtslage zum Teil als Arbeit, zum Teil als Strahlungsenergie vollständig zurückgeliefert. Führen wir nur einen Teil des Kristalles in die Zwillingslage über, so herrscht längs der Begrenzungsebene beider Teile eine Inhomogenität und mithin eine anormale potentielle Energie. Die Scherungsfestigkeit jener Grenze ist ein Minimum, da man letztere durch Spalten, d. h. durch Abscheren freilegen kann; die Zerreißungsfestigkeit eines nach W. Voigts Methode senkrecht zu jener Ebene orientierten und in deren Niveau

mit einem Querschnittsminimum ausgestatteten Stabes ist noch nicht untersucht worden.

Beobachten wir an einem Kristall eine zu den Symmetrieachsen und Symmetrieebenen seiner Form möglichst allgemein liegende Translationsebene T, so fragt es sich, wieviel gleichwertige T-Ebenen vorhanden und wie sie zueinander orientiert sind. Findet man an dem gleichen Kristall eine zweite Art allgemein gelegener Ebenen T', so ist wieder ihre Anzahl, aber auch ihre Lage gegenüber den Ebenen T festzustellen. So gelangt man zur „Symmetrie des Kristalles in bezug auf Translationen". Die Untersuchung einer Art untereinander gleichwertiger T-Ebenen genügt im allgemeinen nicht; z. B. würden am Dolomit die unter sich gleichwertigen T-Ebenen allgemeinster Lage den drei Flächenpaaren eines Rhomboeders entsprechen. Erst die relative Lage eines zweiten Komplexes gleichwertiger allgemeinster Ebenen T' gegenüber jenem ersteren kann Aufschluß über die Symmetrie des Dolomits geben.

Da Translation ein zentrisch symmetrischer Vorgang ist, so fallen diejenigen „Symmetrieklassen der Kristallformen", die durch Multiplikation ihrer Symmetrie mit dem Symmetriezentrum identisch werden, in bezug auf die „Symmetrie der Translationsvorgänge" in eine Symmetrieklasse zusammen. So gewinnt man aus den 32 „Symmetrieklassen der Kristallformen" 11 „Symmetrieklassen der Translation" als mögliches Maximum. Statt dieser 11 Klassen hat man bisher nur 6 Klassen verifiziert, nämlich eine reguläre, eine hexagonale, eine tetragonale, die rhombische, die monokline und die trikline.

Für Schiebungen gelangt man analog zu den gleichen 11 Klassen, statt welcher wieder nur die gleichen 6 Klassen wie oben bisher verwirklicht sind. Möglicherweise stehen die Schiebungen und vielleicht auch die Translationen zu den elastischen Eigenschaften in einer derartigen Beziehung, daß für jene Vorgänge die gleichen 9 Symmetrieklassen bestehen wie nach B. Minnigerode für die Elastizitätsmoduln (von diesen 9 Elastizitäts-Symmetrieklassen sind übrigens die beiden tetragonalen bisher experimentell noch nicht untersucht).

Schon E. Reusch beobachtete 1867, daß im Kalkspat zuweilen beim Aufhören der Pressung einzelne durch diese erzeugte Zwillingslamellen wieder verschwinden, d. h. freiwillige Rückschiebung ausführen, und am Nickelnatriumuranylazetat verschwinden, wie ich fand, beim Aufhören der Pressung sämtliche durch sie erzeugte Zwillingslamellen. Daß durch Erhitzung erhaltene Lamellen beim Abkühlen teilweise oder sämtlich wieder verschwinden, ist oft zu beobachten.

W. Voigt zeigte 1890, daß im Kalkspat parallel der Gleitrichtung η_1 ein Minimum der Dehnungswiderstände liegt. Wahrscheinlich gilt das auch für die Gleitrichtung η_1 des Eisens.

Wie die Gleitrichtungen η_1 hiernach vielleicht mit den Minimis der Elastizitätsmoduln zusammenfallen, so vielleicht die Translationsrichtungen t mit den Minimis der Elastizitätsgrenzen, worauf die permanenten Kompressionen und Dilatationen hinweisen, welche sich in translatierten Schichten von Steinsalz, Sylvin, Salmiak und anderen regulären Kristallarten durch orientierte Spannungsdoppelbrechung verraten; jedenfalls muß der einseitige Außendruck in der Translationsrichtung t die Elastizitätsgrenze überschreiten, bevor Translation eintritt. Die Elastizitätsmoduln von Steinsalz und Sylvin sind jedenfalls in deren t-Richtungen besonders klein, und die Elastizitätsgrenzen sind den Elastizitätsmoduln erfahrungsgemäß oft symbath. Nach letzterem wäre zu erwarten, daß die Translationselemente und die Schiebungselemente einer und derselben Kristallart oft die gleiche Lage hätten, doch ist zu bedenken, daß jede Ebene a priori als Translationsebene möglich erscheint, nicht aber als Gleitfläche, denn weder eine Symmetrieebene noch eine zu einer geradzähligen Symmetrieachse der Kristallform normale Ebene kann als Gleitfläche K_1 fungieren. Dazu kommt, daß in gewissen Raumgittern gewisse Schiebungen ausgeschlossen erscheinen, wie O. Mügge 1901 zeigte. Man muß nämlich wohl annehmen, daß derjenige Radius des Deformationsellipsoides, der aus einem Kugelradius von gegebener Richtung im Kristall durch Änderung von Richtung und Länge hervorgeht, gleichviele Molekeln enthält wie jener Kugelradius. Das ist nun aber bei gewissen Schiebungen nicht möglich, wenn die Ebene S der Schiebung ein rechteckiges Gitter enthält.

Hinsichtlich der zweiten Kreisschnittsebene K_2 läßt sich bisher nur folgendes sagen. Sie bildet meist einen Winkel von über 80^0 mit der Gleitfläche K_1, äußerst selten einen solchen von unter 70^0. Die Indizes von K_2 bzw. der Grundzone η_2 sind durchschnittlich ebenso kleine Zahlen wie diejenigen von K_1 oder der Gleitrichtung η_1. Im übrigen ist die Lage von K_1 und η_2 bzw. von K_2 und η_1 meist derart, daß durch die Schiebung eine an der Kristallart häufig auftretende Fläche die Indizes einer anderen ebenfalls häufig auftretenden Fläche erhält.

Kann man nach obigem bei einfacher Schiebung aus der rein translatorischen Bewegung der Molekeln zuweilen Schlüsse auf die Art des möglichen Raumgitters ziehen, so ist andererseits die Frage nach

den nicht-translatorischen Molekularbewegungen noch offen. Da der Kristall durch Schiebung eine völlige Umorientierung seiner Koordinatenachsen sowie physikalisch definierter Richtungen erfährt, so muß das Molekül entweder Umlagerungen seiner Atome oder Drehungen erfahren.

W. Voigt schnitt 1898 aus Kalkspat verschieden orientierte Parallelepipede, preßte sie zwischen zwei Flächen und berechnete die auf die Gleitrichtung η_1 entfallenden Schubkräfte des zur Erzeugung einer Zwillingslamelle gerade hinreichenden Druckes. Aus der Art der Abhängigkeit dieser Schubkomponente von der Orientierung des Parallelepipeds schloß Voigt auf intramolekulare Bewegungen.

Die Frage nach der Achse und dem Winkel etwaiger Drehungen der Moleküle kann wohl nicht eindeutig beantwortet werden, bevor man die Symmetrie dieser Moleküle kennt; von dieser aber wird man sich erst dann ein ungefähres Bild machen können, wenn Molekulargewichtsbestimmungen der Kristalle zur Aufstellung ihrer wahren chemischen Formel geführt haben werden.

Die Summe der Vorstellungen, zwischen denen man hinsichtlich jener Molekularbewegungen zu wählen hat, scheint für solche schiebungsfähige Kristallarten ein Minimum zu werden, deren Form kein Zentrum und keine Symmetrieebene besitzt. Von diesem Standpunkt aus habe ich kürzlich im Kieler Mineralogischen Institut Versuche eingeleitet.

(Eingegangen 21. März 1914.)

Die Anzahl der seitens radioaktiver Substanzen ausgesandten α- und β-Teilchen.

Von E. Marsden.

(Mit 2 Figuren.)

Literatur.

1) E. Rutherford and H. Geiger, An Electrical Method of Counting the Number of α-Particles from Radio-active Substances. Proc. Roy. Soc. (A) **81**, 141, 1908 (Phys. Zeitschr. **10**, 1, 1909). — The Charge and Nature of the α-Particle. Proc. Roy. Soc. (A) **81**, 162, 1908 (Phys. Zeitschr. **10**, 42, 1909).

2) H. Geiger and E. Rutherford, Photographic Registration of α-Particles. Phil. Mag. (6) **24**, 618, 1912.

3) E. Marsden and T. Barratt, The Probability Distribution of the

Time Intervals of α-Particles. Proc. Phys. Soc. London **28** (5), 367, 1911.
Mme. Curie, Sur la distribution des intervals d'émission des particules α du polonium. Le Radium **8**, 354, 1911.

4) E. v. Schweidler, Congrès international pour l'étude de la radiologie et de l'ionisation. Liège 1905.
H. Geiger, The Irregularities in the Radiation from Radioactive Bodies. Phil. Mag. (6) **15**, 539, 1908.

5) E. Regener, Zählung der α-Teilchen durch die Szintillation und die Größe des elektrischen Elementarquantums. Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 78 u. 351, 1908; Berl. Ber. **38**, 948, 1909.

6) H. Geiger, Über eine einfache Methode zur Zählung der α- und β-Strahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 534, 1913.

7) Kinoshita, Photographic Action of α-Particles. Proc. Roy. Soc. (A) **83**, 432, 1910.

8) M. Reinganum, Streuung und photographische Wirkung der α-Strahlen. Phys. Zeitschr. **12**, 1076, 1911.

9) W. Michl, Über die Photographie der Bahnen einzelner α-Teilchen. Wien. Ber. **121**, (2a) 1431, 1912.

10) C. T. R. Wilson, Expansion Apparatus for making Visible the Tracks of Ionising Particles in Gases. Proc. Roy. Soc. (A) **87**, 277, 1912. (Jahrbuch d. Rad. u. Elektr. **10**, 34, 1913.)

11) J. Danysz et W. Duane, Sur les charges électriques transportées par les rayons α et β. C. R. **155**, 500, 2. Sept. 1912.

12) H. G. J. Moseley, The Number of β-Particles Emitted in the Transformation of Radium. Proc. Roy. Soc. (A) **87**, 230, 1912.

13) B. B. Boltwood and E. Rutherford, Production of Helium by Radium. Phil. Mag. (6) **22**, 586, 1911; Wien. Ber. **120**, 313, 1911.

14) E. Rutherford and H. Robinson, Heating effect of Radium and its emanation. Phil. Mag. (6) **25**, 312, 1913; Wien. Ber. **121**, 1491, 1912.

15) V. F. Hess, Die Wärmeproduktion des von seinen Zerfallsprodukten befreiten Radiums. Wien. Ber. **121** (2a), 1, 1912.

16) H. Geiger and E. Rutherford, The Number of α-Particles emitted by Uranium and Thorium and by Uranium Minerals. Phil. Mag. (6) **20**, 691, 1910.

17) B. Heimann und W. Marckwald, Über den Radiumgehalt von Pechblenden. Phys. Zeitschr. **14**, 303, 1913.

18) A. F. Kovářik, Absorption and Reflexion of β-Particles by Matter. Phil. Mag. (6) **20**, 849, 1910. (Ref.: Phys. Zeitschr. **12**, 150, 1911.)

19) E. Rutherford, The Origin of the β- and γ-Rays from Radioactive Substances. Phil. Mag. (6) **24**, 453, 893, 1912; Le Radium **9**, 237, 1912.
E. Rutherford, The Structure of the Atom. Phil. Mag. (6) **27**, 488, 1914.

20) H. Geiger and A. F. Kovářik, The Relative Number of Ions Produced by the β-Particles from the various Radioactive Substances. Phil. Mag. (6) **22**, 604, 1911.

Die Zerfallskonstante λ irgendeiner radioaktiven Substanz stellt **den Bruchteil der Atome** dar, der in der Zeiteinheit zerfällt. Wenn

wir daher die Anzahl der Atome im Gramm des radioaktiven Körpers und ferner die Anzahl der für jedes zerfallende Atom ausgeschleuderten α- oder β-Teilchen kennen, so ist es eine einfache Sache, die Anzahl der Teilchen zu berechnen, die per Gramm in der Zeiteinheit abgegeben werden. Für alle α-Strahlen-Produkte haben verschiedene Versuche dargetan, daß für jedes zerfallende Atom ein, und nur ein, α-Teilchen ausgesandt wird, so daß wir für die Produkte, deren Zerfallskonstanten wir direkt bestimmen können, d. h. für jene, deren Halbwertperioden kleiner als ein paar Jahre sind, die Anzahl der in der Sekunde auf jedes Gramm des radioaktiven Körpers ausgesandten α-Teilchen genau berechnen können. Beispielsweise ist für die Radiumemanation das Atomgewicht = 222 und mithin die Anzahl der Atome im Grammmolekül $2{,}77 \times 10^{21}$. Die Zerfallskonstante der Radiumemanation ist $2{,}085 \times 10^{-6}$, so daß die Anzahl der per Sekunde und per Gramm zerfallenden Atome

$$2{,}77 \times 10^{21} \times 2{,}085 \times 10^{-6} = 5{,}8 \times 10^{15}$$

und mithin diese Zahl auch die Zahl der in der Sekunde ausgesandten α-Teilchen ist.

Bei jenen radioaktiven Körpern indessen, deren Periode wir nicht direkt bestimmen können, wie beim Uranium, beim Thorium und beim Radium, müssen wir die Anzahl der ausgesandten α-Teilchen direkt bestimmen, und diese Fälle sind in der Praxis von der größten Bedeutung, weil bei einer Reihe im Gleichgewicht befindlicher Produkte die vorhandenen Mengen der kurzlebigen Produkte, und mithin die Anzahl der ausgesandten Teilchen, mittelbar durch die Anzahl der seitens des vorhandenen langlebigeren Produktes ausgesandten Teilchen bestimmt wird. Beispielsweise ist beim Radium, wenn es mit seinen Zerfallsprodukten im Gleichgewicht steht, die Anzahl der von jedem der α-Strahlen-Produkte ausgesandten Teilchen dieselbe wie die Anzahl der vom Radium selbst ausgesandten, obwohl natürlich die tatsächlichen Gewichtsmengen der vorhandenen Produkte verschieden sind. In solchem Falle ist die Anzahl der vom Radium selbst und von jedem späteren Produkt ausgesandten α-Teilchen $= n\lambda$, wo λ die Zerfallskonstante eines Produktes und n die Anzahl der vorhandenen Atome eben dieses Produktes ist.

Für die β-Strahlen-Produkte gelten dieselben allgemeinen Beziehungen, aber die Frage nach der Anzahl der von einem einzelnen zerfallenden Atom der verschiedenen Substanzen ausgesandten β-Teilchen ist noch nicht endgültig entschieden, so daß der Fall nicht so einfach liegt wie bei den α-Teilchen.

Methoden zur Zählung der α-Teilchen.

Die verschiedenen Methoden zur Zählung der α-Teilchen lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

a) Die Methode der Ionisierung durch Zusammenstoß (Rutherford und Geiger).
b) Die Szintillationsmethode (Regener).
c) Die Methode der Spitzenentladung (Geiger).
d) Die photographische Methode (Kinoshita).
e) Die Kondensation an Ionen (C. T. R. Wilson).
f) Indirekte Methoden.

---

a) Die Methode der Ionisierung durch Zusammenstoß.

Ein α-Teilchen erzeugt, wenn es in Luft gänzlich absorbiert wird, 2×10^5 Ionenpaare. Die Gesamtladung, die von diesen Ionen getragen wird, läßt sich an einem sehr empfindlichen Instrument eben wahrnehmen, aber die Zählung von α-Teilchen auf diese Weise würde schwierig sein. Rutherford und Geiger[1]) haben indessen ein Ver-

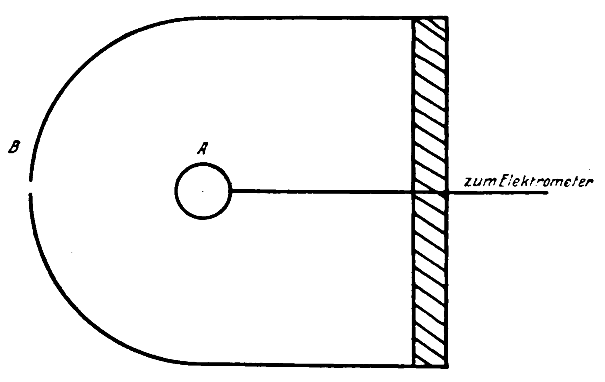


Fig. 1.

fahren ersonnen, die von einem einzelnen Teilchen erzeugte Ionisation so zu vervielfältigen, daß sie leicht meßbar wird. In der neuesten Form des Apparates[2]) besteht das Gefäß zum Nachweis der Teilchen aus einer Halbkugel aus Metall (*A* in Fig. 1); in der Nähe des Mittelpunktes dieser Halbkugel wird eine kugelförmige Elektrode *A* von einer Metallstange getragen. Die α-Teilchen treten durch eine mit Glimmer bedeckte Öffnung *B* in die Halbkugel ein. Der Apparat ent-

hält Helium unter passendem Druck — im allgemeinen etwa $^1/_3$ Atmosphäre. Die Elektrode ist mit einem Saitenelektrometer verbunden und ferner durch einen hohen Widerstand geerdet. Die Außenseite des Apparates ist mit einem negativen Potential verbunden, das nahezu hinreicht, um den Übergang eines Funkens zu verursachen. Unter diesen Verhältnissen wird die seitens des α-Teilchens erzeugte Ionisation mehrere tausendmal vervielfacht, und der Eintritt jedes α-Teilchens in das Prüfgefäß wird durch einen ballistischen Ausschlag des Elektrometers angezeigt. Geiger und Rutherford[2]) haben gezeigt, daß man mit diesem Apparat bis zu 1000 α-Teilchen in der Minute zählen kann. Für eine genaue Zählung ist indessen ein Saitenelektrometer erforderlich, denn Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen lehren, daß, einerlei, wie oft durchschnittlich die α-Teilchen in das Prüfgefäß eintreten, zwischen aufeinanderfolgenden Teilchen sehr häufig kleine Zwischenräume auftreten werden, und in einem solchen Falle wird ein gewöhnliches Elektrometer sie nicht einzeln verzeichnen[3]).

Um bei der Bestimmung der Anzahl der seitens einer gegebenen Quelle ausgesandten α-Teilchen eine Genauigkeit zu erreichen, muß man eine sehr große Anzahl von α-Teilchen zählen, denn der wahrscheinliche Fehler bei der aus N Beobachtungen bestimmten mittleren Teilchenzahl ist gleich $\sqrt{N}/N$, d. h., um eine Genauigkeit von 1 v. H. zu erreichen, muß man 10000 α-Teilchen zählen[4]).

b) Die Szintillationsmethode.

Diese Methode beruht darauf, daß beim Auftreffen von α-Teilchen auf Schirme gewisser Substanzen, wie Zinksulfid und Diamant, einzelne Lichtblitze oder Szintillationen hervorgerufen werden. Ein Schirm, wie man ihn durch Aufstäuben von Zinksulfid auf Glas herstellt, eignet sich gut für diesen Zweck; dabei beobachtet man die Szintillationen durch ein schwach vergrößerndes Mikroskop mit großem Öffnungsverhältnis. Indessen sind die mit einem solchen Schirm ausgeführten Messungen nur relativ, denn wenn der Schirm nicht kontinuierlich ist, werden einige der α-Teilchen die Zinksulfidkristalle nicht treffen, und die Anzahl der Szintillationen wird dann kleiner sein als die Anzahl der α-Teilchen. Regener[5]) hat indessen bei den ersten Versuchen über die Zählung von α-Teilchen diese Schwierigkeit dadurch vermieden, daß er einen kontinuierlichen Schirm benutzte, der aus einem sehr dünnen Diamantplättchen bestand. Die Szintillationen sind am Diamant minder intensiv als am Zinksulfid, doch ließen sie sich bei Verwendung eines stark vergrößernden Mikroskops mit Immersion

leicht zählen. Die Szintillationsmethode ist die einfachste Methode zur Zählung von α-Teilchen, die wir kennen, weil sie sehr wenig Apparate beansprucht. Der Schirm, auf dem man die α-Teilchen zählt, muß durch eine verstellbare Lampe schwach beleuchtet werden, so daß das Auge dauernd auf das Gesichtsfeld eingestellt bleiben kann. Um mit einem Zinksulfidschirm absolute Zahlen zu erhalten, muß man die Szintillationen zunächst unter Verwendung einer Quelle zählen, für die man die Zahl der ausgesandten α-Teilchen, auf Grund von Messungen nach einer der elektrischen Methoden kennt. Aus den Beobachtungen kann man das Verhältnis zwischen der Zahl der Szintillationen und der Zahl der α-Teilchen berechnen. Dieses Verhältnis beträgt für gewöhnlich 90 v. H.

c) Die Methode der Spitzenentladung.

Geiger[6]) hat kürzlich gezeigt, daß man die α-Teilchen nach einem sehr einfachen Verfahren richtig zählen kann. Der Apparat ist in Fig. 2 dargestellt. Die α-Teilchen treten durch die Öffnung A der

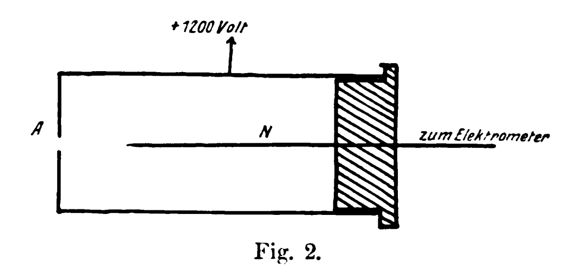


Fig. 2.

zylindrischen Metallkammer B ein. Diese Kammer besitzt eine zentrale Elektrode N, die aus einer spitzen Nadel oder einem zu einer feinen Spitze ausgezogenen Platindraht besteht. Die Nadel ist mit einem Registrierelektrometer verbunden und durch einen hohen Widerstand geerdet. Die von einem in die Kammer eintretenden α-Teilchen herrührende Ionisation ruft eine Spitzenentladung hervor, die ihrerseits durch einen Ausschlag des Elektrometerfadens angezeigt wird. Der Apparat kann auch für β-Strahlen benutzt werden, obgleich dann im allgemeinen das Potential auf dem äußeren Gehäuse einigermaßen höher sein muß als das zum Nachweis von α-Teilchen erforderliche Potential. Die Methode ist sehr einfach, und die Apparatur läßt sich leicht aufbauen und handhaben. Als Indikator zur Zählung der α-Teilchen kann man ein gewöhnliches Goldblattelektroskop benutzen. In diesem Falle verbindet man N mit dem Goldblatt, das außerdem durch einen

hohen Widerstand mit dem einen Pol der Batterie verbunden wird, deren anderer Pol mit B verbunden ist, während irgendein Punkt in der Mitte der Batterie geerdet ist.

d) Die photographische Methode.

Kinoshita[7]) hat gezeigt, daß ein Silberhaloidkorn in einer photographischen Platte, wenn es von einem α-Teilchen getroffen wird, die Fähigkeit erhält, bei darauffolgender Entwicklung reduziert zu werden. Wenn also α-Teilchen auf eine photographische Platte mit einer kontinuierlichen Emulsion auftreffen, bringt jedes einzelne α-Teilchen eine Wirkung hervor, und nach der Entwicklung der Platte gibt die Anzahl der Körner, die man mit einem stark vergrößernden Mikroskop zählen kann, die Gesamtzahl der α-Teilchen an, die auf die Platte aufgefallen sind.

Reinganum[8]) und Michl[9]) haben die Methode weiter ausgearbeitet und die Spuren von α-Teilchen untersucht, die schräg auf die photographische Platte auffallen. Ihre Versuche lehren, daß ein α-Teilchen von Polonium eine Spur von Punkten von ungefähr 23 μ Länge verzeichnet, die etwa acht Punkte umfaßt.

e) Die Methode von C. T. R. Wilson.

Bekanntlich kondensiert sich ein übersättigter Dampf an Ionen, und insbesondere an negativen Ionen. C. T. R. Wilson[10]) hat diese Methode dahin entwickelt, die Spuren einzelner α- oder β-Teilchen sichtbar zu machen. Indessen ist das Verfahren für die Zählung großer Mengen α-Teilchen nicht praktisch, weil man keine kontinuierlichen Messungen vornehmen kann.. Regener hat eine Abänderung der Methode ersonnen, die man möglicherweise für die Zählung benutzen kann. Man erzeugt eine Wolke feiner Öltropfen und befreit diese mit Hilfe eines elektrischen Feldes von geladenen Teilchen. Die neutrale Wolke schickt man in eine Kammer, in die man von außen her ionisierende Teilchen hineinschießen kann. Die Öltropfen, die infolge der Ionisierung geladen werden, werden durch ein elektrisches Feld in das Gesichtsfeld eines Ultramikroskops gezogen, wo man sie beobachten kann. Auf diese Weise lassen sich einzelne α-Teilchen und langsame Kathodenstrahlteilchen nachweisen und zählen. Versuche mit β-Teilchen hoher Geschwindigkeit waren wegen der geringen Ionisation, die das einzelne β-Teilchen erzeugt, nicht so erfolgreich.

f) Indirekte Methoden.

Es gibt mehrere indirekte Methoden zur Schätzung der Anzahl der aus einer gegebenen Quelle kommenden α- oder β-Teilchen. Die meisten dieser Methoden beruhen auf der genauen Kenntnis des Wertes der Elektronenladung e. Die hauptsächlichste dieser Methoden besteht darin, daß man die Gesamtladung mißt, die einer Elektrode zugeführt wird, wenn ein Bündel der Strahlen vollständig absorbiert wird[11]). Bei den β-Strahlen ist die Ladung negativ und gleich $-ne$, wo n die Anzahl der auf die Elektrode fallenden β-Teilchen ist. Bei den α-Teilchen, deren jedes eine Ladung $E = +2e$ trägt, ist die Gesamtladung, welche die Elektrode empfängt, $= +2ne$. Bei der Ausführung dieser Messungen muß die Elektrode im allgemeinen die Gestalt eines in einem Magnetfelde und in einem hochgradigen Vakuum angeordneten Faradayzylinders haben. Das Magnetfeld verhindert das Entweichen von δ-Strahlen, die durch den Aufprall der α-Teilchen erregt werden, während das hochgradige Vakuum erforderlich ist, um einen Ladungsverlust infolge der Ionisation zu vermeiden, die auftreten würde, wenn ein Gas in merklicher Menge vorhanden wäre. Selbst in dem besten Vakuum ist indessen eine geringe Ionisation vorhanden, und ihre Wirkung hebt man dadurch auf, daß man das Mittel aus zwei Beobachtungen nimmt, von denen man die eine mit einem positiven, die andere mit einem negativen elektrischen Felde rings um den Faradayzylinder anstellt.

Die Anzahl der seitens einer gegebenen Substanz sekundlich ausgesandten α-Strahlen kann man auch direkt in der Weise bestimmen, daß man einfach den Sättigungsstrom i und seine durch die Wahrscheinlichkeit bedingten Schwankungen (Schweidlersche Schwankungen) ε mißt. Wenn h die Anzahl der sekundlich ausgesandten α-Teilchen, N die Anzahl der seitens jedes α-Teilchens erzeugten Ionen und e die Elektronenladung ist[4]), so ist $i = Neh$ und $\varepsilon = + Ne\sqrt{h}$, folglich $h = i^2/\varepsilon^2$.

Ein Verfahren, das sich zur Zählung der α-Teilchen verwenden läßt, besteht darin, die Heliumansammlung in einer gegebenen Zeit zu messen, die von der Gesamtheit der seitens der gegebenen Substanz ausgesandten α-Teilchen herrührt. Da man die Anzahl der Moleküle im Kubikzentimeter irgendeines Gases bei normalen Temperatur- und Druckverhältnissen kennt, so kann man die Gesamtzahl der seitens der Quelle ausgesandten α-Teilchen oder Heliumatome ermitteln. Derartige Messungen sind von Boltwood und Rutherford[13]) ausgeführt worden.

Anzahl der vom Radium ausgesandten α-Teilchen.

Die einzige bisher ausgeführte direkte Bestimmung der Anzahl (N_r) der per Gramm Radium ausgesandten α-Teilchen ist die von Rutherford und Geiger[1]) aus dem Jahre 1908. Es wurde die oben unter a) beschriebene elektrische Methode zur Zählung der α-Teilchen benutzt, die mit Hilfe eines gewöhnlichen Dolezalek-Elektrometers nachgewiesen wurden. Als Strahlungsquelle wurde Radium C benutzt, und dessen γ-Strahlen-Aktivität wurde durch Vergleichung mit einem Radiumnormal gemessen. Der erhaltene Wert war $3{,}4 \times 10^{10}$ α-Teilchen per Gramm Radium in der Sekunde, und dieses Ergebnis gilt auch für jedes der mit 1 Gramm Radium im Gleichgewicht stehenden Produkte. Es ist schwer, den Genauigkeitsgrad, mit dem diese Zahl bestimmt worden ist, genau festzustellen, und eine Wiederholung der Versuche mit verfeinerten Apparaten ist sehr wünschenswert. Ein Fehler von ungefähr 1 v. H. wird sehr wahrscheinlich dadurch entstehen, daß die Elektrometernadel nicht genügend schnell auf den Eintritt eines α-Teilchens in die Ionisierungskammer anspricht, so daß einige wenige α-Teilchen übersehen werden[13]). Ferner muß man, wie oben erwähnt, eine sehr große Zahl von α-Teilchen zählen, um beim Schlußergebnis eine Genauigkeit zu erreichen. Es hat sich indessen seither herausgestellt, daß das benutzte Radiumnormal nur einen Reinheitsgrad von 95,2 v. H.[14]) im Vergleich zum Internationalen Normal hatte, so daß die Anzahl, auf das letztgenannte Normal bezogen, $3{,}57 \times 10^{10}$ sein wird.

Wenn man den Wert e der Elektronenladung kennt, so kann man N_r mittelbar auf Grund anderer Versuche schätzen. Beispielsweise haben Rutherford und Geiger angenommen, daß das α-Teilchen eine Ladung von $+2e$ mit sich führt, und haben dann durch Messung der gesamten von den α-Teilchen aus einer gegebenen Menge Radium mitgeführten Ladung $N_r \cdot e = 16{,}6$ (nach dem Internationalen Normal) gefunden, während Danysz und Duane[11]) den Wert 15,13 fanden. Wenn wir den Wert $e = 4{,}65 \times 10^{-10}$ benutzen, erhalten wir aus den vorstehenden Zahlenwerten: $N_r = 3{,}57 \times 10^{10}$ (nach Rutherford und Geiger) und $3{,}25 \times 10^{10}$ (nach Danysz und Duane); wenn wir hingegen den Wert $e = 4{,}77 \times 10^{-10}$ benutzen, so erhalten wir $N_r = 3{,}48 \times 10^{10}$ bzw. $N_r = 3{,}17 \times 10^{10}$.

Andere Bestimmungen von N_r kann man aus der Berechnung des Volumens der mit einem Gramm Radium im Gleichgewicht befindlichen Radiumemanation und aus der jährlich seitens eines Grammes Radium erzeugten Heliummenge gewinnen. Indessen sind die bisher für diese

Konstanten erhaltenen Daten noch nicht genügend bestimmt im Hinblick auf den Reinheitsgrad der benutzten Radiumnormalien; allerdings stimmt im letztgenannten Falle der von Boltwood und Rutherford[13]) erhaltene Wert innerhalb der Versuchsfehlergrenzen mit den Zählversuchen von Rutherford und Geiger[1]) überein.

Eine weitere Methode, N_r zu erhalten, ließe sich auf die Bestimmung der von den α-Teilchen des Radiums herrührenden Wärmewirkung gründen, aber zu diesem Zwecke wird man die Geschwindigkeiten der α-Teilchen der verschiedenen Reichweiten sehr genau kennen müssen[15]). Man kann N_r auch aus einer Bestimmung der Periode des Radiums auf Grund der Beobachtung seiner Entstehung aus Ionium bestimmen. Auf Grund der bisher verfügbaren Daten und unter Zugrundelegung des Mittelwertes aus den vorstehenden Werten von e erhält man $N_r = 3{,}3 \times 10^{10}$. Alles in allem deutet mithin das Material auf den Wert $N_r =$ etwa $3{,}5 \times 10^{10}$ nach dem Internationalen Normal hin, aber weitere direkte Bestimmungen sind sehr wünschenswert.

α-Teilchen von Uranium und Thorium.

Die wichtigste Bestimmung der Anzahl der vom Uranium bzw. vom Thorium ausgesandten α-Teilchen haben Geiger und Rutherford[16]) im Jahre 1910 ausgeführt. Die Materialien wurden als dünne Schichten auf Glas niedergeschlagen, so daß keine merkliche Absorption der α-Teilchen seitens der Schicht stattfand. Die α-Teilchen wurden auf einem Zinksulfidschirm gezählt, der durch Bestimmung der Zahl der Szintillationen geeicht worden war, die seitens der α-Teilchen aus einer gegebenen Menge Radium C hervorgerufen wurden. Die erhaltenen Zahlen waren:

Anzahl der seitens eines Grammes Uranium ausgesandten α-Teilchen	$2{,}37 \times 10^4$
Anzahl der seitens eines Grammes Uranium im Gleichgewicht mit seinen Produkten in Uranmineralien ausgesandten α-Teilchen	$9{,}7 \times 10^4$
Anzahl der seitens eines Grammes Thorium im Gleichgewicht mit seinen Produkten ausgesandten α-Teilchen . .	$2{,}7 \times 10^4$

Das Ergebnis für Uranium bezieht sich auf die beiden Produkte Uranium I und Uranium II, deren α-Teilchen die Reichweiten 2,5 cm bzw. 2,7 cm (bei 15 °C und 76 cm Hg) haben, und da die mit 1 Gramm Uranium I vergesellschaftete Gewichtsmenge Uranium II so gering ist, daß sie vernachlässigt werden kann, so folgt, daß 1 Gramm Uranium I sekundlich $1{,}185 \times 10^4$ α-Teilchen liefern wird.

Die Anzahl läßt sich indessen auf Grund der Kenntnis der mit 1 Gramm Uranium in Mineralien vergesellschafteten Gewichtsmenge Radium, nämlich $3{,}33 \times 10^{-7}$ (Heimann und Marckwald)[17]) berechnen. Die Anzahl der seitens dieser Radiummenge ausgesandten α-Teilchen ist $3{,}33 \times 10^{-7} \times 3{,}4 \times 10^{10} = 1{,}13 \times 10^4$, und diese Zahl stellt daher auch die Anzahl der seitens eines Grammes Uranium I oder seitens der mit ihm im Gleichgewicht befindlichen Menge irgendeines seiner direkten Produkte ausgesandten α-Teilchen dar. Der Mittelwert aus den vorstehenden Werten ist $1{,}16 \times 10^4$, aber in beiden Fällen hängt das Ergebnis vom Werte für die Anzahl der von jedem Gramm Radium ausgesandten α-Teilchen ab, denn im ersten Falle wurde diese Anzahl zur Eichung des Zinksulfidschirmes benutzt. Beim Thorium ist nicht zu vergessen, daß bei der mit ihren Produkten im Gleichgewicht stehenden Thoriummenge für jedes Thoriumatom sechs α-Teilchen ausgesandt werden, denn da Thorium C_1 und Thorium C_2 auf verschiedenen Zweigen liegen, werden sie zusammen nur ein α-Teilchen beisteuern. Thorium selbst sendet daher $4{,}5 \times 10^3$ α-Teilchen per Gramm in der Sekunde aus, und wie beim Uranium beruht diese Zahl ebenfalls auf der Annahme, daß $N_r = 3{,}4 \times 10^{10}$ ist.

Anzahl der β-Teilchen von Radium B und Radium C.

Bisher sind direkte Versuche über die Anzahl der seitens der verschiedenen radioaktiven Produkte ausgesandten β-Teilchen noch nicht ausgeführt worden, aber unter Verwendung des Geigerschen Zählers[9]) sind derartige Beobachtungen nunmehr ermöglicht worden. Beim aktiven Radiumniederschlag haben indessen verschiedene Forscher indirekte Bestimmungen durch Messung der gesamten Ladung ausgeführt, die einem Faradayschen Zylinder erteilt wird, wenn sämtliche in ihn eindringende β-Teilchen absorbiert werden. Bei den Versuchen von Moseley[12]) wurde eine dünnwandige „α-Strahlen-Röhre", die Radiumemanation enthielt, in einen dicken Metallkasten eingeschlossen. Über die Röhre wurde genügend Papier gelegt, um die α-Teilchen zu absorbieren, so daß nur β-Teilchen aus der Röhre entwichen. Diese β-Teilchen kommen vom Radium B und Radium C. Unter Anwendung eines hochgradigen Vakuums und verschiedener anderer Vorsichtsmaßregeln wurde die gesamte positive oder negative Ladung gemessen, die 1. seitens der Emanationsröhre verloren und 2. seitens des Kastens gewonnen wurde. Diese Ladung ist in beiden Fällen $= Ne$, wenn N die Anzahl der β-Teilchen und e die seitens jedes einzelnen Teilchens mitgeführte Ladung ist. Die seitens der β-Teilchen mitgeführte Ladung wurde

in der Weise bestimmt, daß verschieden dicke Papierschichten zur Bedeckung der Emanationsröhre benutzt und der Wert von Ne ohne Absorptionsschichten durch Extrapolation abgeleitet wurde. Die vorhandene Emanationsmenge wurde mittels ihrer γ-Strahlen gemessen, so daß der Wert von Ne für 1 Curie Emanation gewonnen wurde. Dieser Wert ergab sich zu 35,0 elektrostatischen Einheiten für Radium $(B + C)$. Versuche mit reinem Radium B zeigten indessen, daß Radium B und Radium C dieselbe Anzahl von β-Teilchen liefern; mithin lehren die Ergebnisse, daß für 1 Curie Radium B oder Radium C $N_\beta e = 17{,}5$ ist.

Die γ-Strahlenmessungen wurden unter Verwendung desselben Radiumnormals ausgeführt, das Rutherford und Geiger zur Bestimmung von Ne bei den α-Teilchen benutzt hatten [1]). Für α-Teilchen fanden die genannten Forscher (unter der Annahme, daß $E = 2e$ ist) $N_\alpha e = 15{,}8$. Folglich ist $N_\beta / N_\alpha = 1{,}1$. Wir wissen nun endgültig, daß jedes zerfallende Atom der Radiumprodukte ein, und nur ein, α-Teilchen aussendet, und somit lehrt Moseleys Ergebnis anscheinend, daß jedes Atom Radium B oder Radium C etwas mehr als ein β-Teilchen aussendet.

Danysz und Duane [11]) benutzten bei ihren Versuchen eine Blase Radiumemanation von ungefähr 0,5 mm^3 Volumen, die durch Quecksilber in einer kleinen „α-Strahlen-Kugel" von etwa 15 mm^3 Fassungsraum eingeschlossen war. Ein kleines Bündel der seitens der Emanation und seiner Produkte ausgesandten Strahlen wurde in einem Faradayzylinder aufgefangen, und der ganze Apparat wurde dabei in ein Magnetfeld gebracht. Bei Anwendung eines starken Magnetfeldes erreichen nur die α-Teilchen den Faradayzylinder,. während ohne Magnetfeld sowohl α- als auch β-Teilchen dem Zylinder ihre Ladung mitteilen. Es ergab sich, daß das Verhältnis zwischen den von den β-Teilchen und den von den α-Teilchen mitgeführten Ladungen 0,63 war. Da drei Gruppen von α-Teilchen ausgesandt werden (Emanation, A und C), von denen jede eine Ladung $2e$ trägt, so folgt, daß auf jedes α-Teilchen 3,8 β-Teilchen von einem einzelnen Produkt ausgesandt werden, und diese β-Teilchen kommen, wie oben festgestellt wurde, vom Radium B und Radium C. Diese Anzahl ist beträchtlich größer als die von Moseley gefundene, aber man muß eine Korrektion für die seitens des Quecksilbers reflektierten β-Teilchen vornehmen. Bei Benutzung einer Messingplatte fanden Danysz und Duane, daß 12 v. H. der auffallenden β-Teilchen reflektiert werden. Das Ergebnis von Kovářik [18]) lehrt, daß, wenn man die β-Teilchen durch die von ihnen erzeugte Ionisation in Luft mißt, die Reflexion an Messing

etwa 45 v. H. beträgt, während eine Substanz mit dem Atomgewicht 200 (d. h. Quecksilber) ungefähr 75 v. H. reflektiert. Mithin gehen die Ergebnisse von Moseley und von Danysz und Duane nicht so weit auseinander, wie es auf den ersten Blick vielleicht der Fall zu sein scheint. Aus beiden scheint jedoch hervorzugehen, daß bei jedem einzelnen Zerfall mehr als ein β-Teilchen ausgesandt wird.

Diese letztere Frage ist vom theoretischen Gesichtspunkte aus sehr wichtig. Bekanntlich sind die β-Teilchen vom Radium *B* und Radium *C* hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit nicht homogen; sie bestehen vielmehr aus zahlreichen Bündeln mit bestimmten scharf definierten Geschwindigkeiten. Beim Radium *B* sind sechzehn solcher Bündel nachgewiesen worden und beim Radium *C* achtundvierzig; ihre Geschwindigkeiten bewegen sich zwischen dem 0,36fachen und dem 0,98fachen der Lichtgeschwindigkeit. Rutherford hat diese komplexe Natur durch die Annahme erklärt, daß aus dem Kern eines Atoms ein β-Teilchen mit einer bestimmten und vermutlich für jedes β-Teilchen gleichen Geschwindigkeit entweicht[13]). Rutherford nimmt nun an, daß das β-Teilchen, wenn es aus dem Atomkern entweicht, beim Durchgang durch die verschiedenen Elektronensysteme des Atoms Energie in bestimmten Quanten verliert, und zwar unter Bildung von γ-Strahlen entsprechender Frequenz. Verschiedene β-Teilchen verlieren verschiedene Energiemengen und treten demzufolge mit verschiedener Geschwindigkeit aus. Die Versuche von Moseley und die von Danysz und Duane scheinen indessen darzutun, daß sowohl Radium *B* als auch Radium *C* für jedes zerfallende Atom mehr als ein β-Teilchen aussendet, und wir dürfen ferner nicht vergessen, daß β-Teilchen mit Geschwindigkeiten von weniger als dem 0,6fachen der Lichtgeschwindigkeit nicht aus den benutzten Emanationsröhren entweichen werden; ferner wissen wir, daß man im magnetischen Spektrum der β-Strahlen von Radium *B* zwei starke Banden mit Geschwindigkeiten vom 0,41fachen und vom 0,36fachen der Lichtgeschwindigkeit beobachtet. Die Schwierigkeit läßt sich durch die Annahme vermeiden, daß jedes zerfallende Atom Radium *B* oder Radium *C* nur ein β-Teilchen aussendet, daß aber zuweilen andere sekundäre β-Teilchen aus den äußeren Elektronenringen im Atom entspringen.

Anzahl der seitens anderer Produkte ausgesandten β-Teilchen.

Moseley[12]) hat nach dem vorstehenden Verfahren die Anzahl der beim Zerfall jedes Atoms Radium *E* ausgesandten β-Teilchen bestimmt. Das Radium *E* erhielt er dadurch, daß er Radiumemanation abklingen ließ, und die Anzahl der vorhandenen Atome leitete er aus der anfäng-

lich vorhanden gewesenen Menge der Emanation unter der Annahme ab, daß die Periode des Radium D 16,5 Jahre beträgt. Diese letztgenannte Konstante braucht man, weil die Menge Radium E durch das Abklingen des Radium D bestimmt wird. Die Ergebnisse lehrten, daß jedes Atom Radium E nur 0,525 β-Teilchen liefert. Ferner hat Moseley auf Grund der von Geiger und Kovářik[20]) mitgeteilten Daten die Anzahl der beim Zerfall eines Atoms verschiedener anderer Produkte ausgesandten β-Teilchen ermittelt. Geiger und Kovářik haben die Ionisation Nb gemessen, welche die den Zerfall eines Atoms verschiedener Produkte begleitende β-Strahlung erzeugt; hier ist b die Anzahl der von jedem einzelnen Atom ausgeschleuderten β-Teilchen, wie sie in der nachstehenden Tabelle angegeben ist.

Quelle	μ in cm^{-1} Al	Nb	N	b
Radium B . . .	ungefähr 100	133	164	0,81
Radium C . . .	31	108	100	1,08
Radium E . . .	43	69	113	0,61
Aktinium D . .	28,5	136	98	1,39
Thorium $(C+D)$.	16,3	68	83	0,82
Uranium X_2 . .	14,4	78	81	0,965

Aus Versuchen hat Moseley die Anzahl N der Ionen abgeleitet, welche seitens der β-Strahlen mit den verschiedenen Absorptionskoeffizienten erzeugt werden, und hat diese in die Spalte IV eingetragen. Somit gibt das Verhältnis zwischen den Spalten III und IV die Anzahl b der auf jedes zerfallende Atom kommenden β-Teilchen.

Angesichts der Natur der verschiedenen Annahmen liegen die Zahlen, mit Ausnahme jener für Radium E, genügend nahe an Eins und deuten darauf hin, daß für jedes zerfallende Atom nur ungefähr ein β-Teilchen ausgesandt wird. Der Fall des Radium E erfordert eine weitere Untersuchung; immerhin ist es einigermaßen bezeichnend, daß Radium E ein β-Strahlen-Spektrum liefert, das von jenem der meisten Produkte insofern abweicht, als es nahezu kontinuierlich ist.

Durch das neue Verfahren von Geiger zur Zählung der β-Teilchen sind nunmehr direktere Messungen der seitens der verschiedenen Produkte ausgesandten β-Teilchen ermöglicht worden, und wir werden vermutlich bald über genauere Angaben verfügen können.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 2. April 1914.)

Besprechungen.

Norman R. Campbell, Moderne Elektrizitätslehre. 423 S. Aus dem Englischen übersetzt von U. Meyer. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1913. Preis 15,50 M.

Der erste Teil dieses Buches behandelt die Elektronentheorie in folgenden Kapiteln: Die Eigenschaften der Elektrizität; Die Isolatoren; Elektrolytische und metallische Leiter; Elektrizitätsleitung in Gasen; Magnetische Suszeptibilität; Magnetooptik. Zweiter Teil: Die Strahlung: Die Strahlung; Strahlen radioaktiver Substanzen; Das Licht; Vollständige Strahlung und Struktur des Lichtes; Röntgenstrahlen und γ-Strahlen. Dritter Teil: Elektrizität und Materie: Die Eigenschaften der Materie; Die Struktur des Atoms; Die Eigenschaften bewegter Systeme.

Das Buch Campbells gibt keine physikalischen Theorien in überwiegend mathematischer Einkleidung, sondern betrachtet die mathematische Formel nur als ein untergeordnetes Hilfsmittel. Es geht vielmehr von den Tatsachen aus, zeigt, wie aus der Erfahrung zusammenfassende Ideen abgezogen und zu Theorien ausgearbeitet worden sind; diese entwickelt es nur soweit, als sie von prinzipiellem Interesse sind; darnach kehrt es zu der Erfahrung zurück, indem es prüft, in welchen Punkten sie diese nicht richtig wiedergeben oder auch dem Experiment neue Aufgaben stellen. So hat Campbell allen Anforderungen genügt, welche an einen wahrhaft physikalischen Theoretiker zu stellen sind, und hat ein Buch geschaffen, welches erstklassig in seiner Art ist. Wer die vielen neuen, zum Teil merkwürdigen Ideen und Hypothesen in der Elektrizitätslehre kennen lernen will, welche in den letzten Jahrzehnten soviel Unruhe und Entwicklung in die Physik gebracht haben, wer sie sich kurz und doch verständlich und interessant vortragen lassen und Anregung für eigenes Schaffen gewinnen will, der lese Campbells Buch. Es ist zwar nach der Absicht des Verfassers in erster Linie für Studierende bestimmt, welche sich in den wichtigsten und größten Teil der physikalischen Wissenschaft einarbeiten wollen; zweifellos wird aber auch mancher physikalische Fachmann das Buch mit Vorteil lesen und ebenso wird es dem Chemiker willkommen sein, der über sein Handwerk hinaus theoretisches Interesse besitzt.

U. Meyer hat sich mit der Übersetzung des vortrefflichen Buches Campbells ein Verdienst erworben und, wer die englische Ausgabe kennt, wird zugeben, daß sie ihm recht gut gelungen ist.

Frederick Soddy, The chemistry of the radio-elements. Part II. The radio-elements and the periodic law. 46 p. Longmans, Green and Co. London 1914. Pr. 2 s.

Die Abschnitte dieser Schrift haben folgende Überschriften: Die periodische Tafel; Chemische und elektrochemische Fortschritte; Die Beziehung zwischen Reihenfolge und Umwandlungen und chemischen Eigenschaften der Produkte; Die Verzweigung der Zerfallsreihen; Natur der Endprodukte, Atomgewicht von Blei; Der Ursprung von Aktinium; Die

Spektra der Isotopen; Neon und Metaneon; Natur und Eigenschaften von Isotopen; Die Atomstruktur; Natur der Argongase.

Diese Zusammenstellung läßt erkennen, daß hier auf beschränktem Raume viele interessante und wichtige Dinge behandelt worden sind. Unter Isotopen versteht Soddy solche Elemente, welche zwar aus der Umwandlung verschiedener anderer Elemente entstanden sind, aber an dieselbe Stelle des periodischen Systems zu verweisen sind, da sie chemisch nicht voneinander getrennt werden können und wahrscheinlich dasselbe Spektrum, wenn auch verschiedene Massen besitzen. Die Folgerungen und Annahmen, die in der Schrift mitgeteilt sind, werden wohl manchem physikalischen Leser zum Teil etwas kühn erscheinen und, wenn er die einzelnen Arbeiten über Radioaktivität in der letzten Zeit nicht mehr verfolgt hat, wird er über die Sicherheit erstaunt sein, mit welcher selbst kurzlebige Radioelemente hinsichtlich ihrer Valenz in neueren Arbeiten charakterisiert werden. Da gegenwärtig das Interesse an dem Problem der Atomstruktur immer weiteren Boden gewinnt, wird Soddys Schrift von chemischer und physikalischer Seite willkommen geheißen werden, zumal ihr auch ein ziemlich ausführlicher Literaturnachweis beigegeben ist.

Soddys Schrift erscheint demnächst in deutscher Übersetzung von M. Iklé bei Johann Ambrosius Barth (Leipzig).

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

E. v. Bahr u. **J. Franck,** Über Ionisation durch positive Ionen. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 57—68, 1914.

A. Bernini, Sulle apparenti variazioni della velocità specifica degli ioni di fiammo col campo. Cim. **6**, 212—219, 1913.

F. Ehrenhaft, Nachtrag und Berichtigung zur Mitteilung: Der Nachweis von Elektrizitätsmengen, welche kleiner sind als die Ladung des Elementarquantums oder Elektrons. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1350 bis 1352, 1913.

A. S. Eve, On the number of ions produced by the gamma radiation from radium. Phil. Mag. **27**, 394—396, 1914.

J. Franck u. **G. Hertz,** Zur Theorie der Stoßionisation. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 12—19, 1914.

J. Franck u. **G. Hertz,** Über den Zusammenhang zwischen Stoßionisation und Elektronenaffinität. Phys. Zeitschr. **14**, 1115—1117, 1913.

K. Fredenhagen, Das Verhalten der Wehneltelektrode in verschiedenen Gasen. Phys. Zeitschr. **15**, 19—27, 1914.

K. Fredenhagen, Das Ausbleiben des lichtelektrischen Effektes frisch geschabter Metalloberflächen bei völligem Ausschluß reaktionsfähiger Gase. Phys. Zeitschr. **15**, 65—68, 1914.

N. N. Hornor, On the use of sealing wax as a source of lime for the Wehnelt cathode. Sill. Journ. **36**, 591—597, 1913.

G. Jaffé, Über den Einfluß der Diffusion auf die Leitfähigkeit ionisierter Gase in einem ebenen Kondensator. Ann. d. Phys. **43**, 249—281, 1914.

H. E. Ives, The illumination-current relationship in potassium photoelectric cells. Phys. Rev. **3**, 68, 1914.

W. H. Kadesch, The positive potential in the photo-electric effect. Phys. Rev. **3**, 63—64, 1914.

L. Kordysch, Über die Theorie der photoelektrischen Wirkungen. Le Rad. **10**, 313—316, 1913.

H. Küstner, Das Ausbleiben des lichtelektrischen Effektes frisch geschabter

Zinkoberflächen bei völligem Ausschluß reaktionsfähiger Gase. Phys. Zeitschr. **15**, 68—75, 1914.

J. Langmuir, The effect of space charge and residual gases on thermionic currents in high vacuum. Phys. Rev. **2**, 450—486, 1913.

J. C. Mc Lennan, Residual ionization in gases. Nat. **92**, 424, 1913.

H. Moore, On the ionization in various compounds of carbon, hydrogen and oxygen by homogeneous X-radiation. Phil. Mag. **27**, 177—187, 1914.

G. Moreau, Sur les couples à flammes. C. R. **157**, 922—924, 1070—1072, 1913.

G. Moreau, Sur les couples à flammes chlorées. C. R. **158**, 260—262, 1914.

H. Ogden, The recombination of ions by α-rays. Phil. Mag. **26**, 991—1001, 1913.

G. Paech, Über die Abhängigkeit der Lichtelektrizität der Metalle von Gas. Ann. d. Phys. **43**, 135—164, 1914.

L. Page, The photoelectric effect. Sill. Journ. **36**, 501—508, 1913.

R. Pohl and **P. Pringsheim,** On the long-wave limits of the normal photoelectric effect. Phil. Mag. **26**, 1017—1024, 1913.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Über die lichtelektrische Elektronenemission. Phys. Zeitschr. **14**, 1112—1114, 1913.

H. J. Proumen, Über die Ionisation durch erhitzte Metalle. Bull. soc. chim. Belg. **27**, 295—300, 1913.

O. W. Richardson, The positive ions from hot metals. Proc. Roy. Soc. **89**, 507—524, 1914.

O. W. Richardson, The theory of photo-electric and photo-chemical action. Phys. Rev. **3**, 64—65, 1914.

F. Sanford, Atomic ionization and atomic charges. Science **38**, 741—742, 1913.

L. Simons, Ionization in gaseous mixtures by Röntgen radiation. Proc. Univ. of Durham Phil. Soc. **5**, 33—44, 1912 13.

J. S. Townsend, Energy required to ionize a molecule by collision. Phil. Mag. **27**, 269—271. 1914.

S. Werner, Über den lichtelektrischen Effekt bei kathodenzerstäubten *Pt*-Schichten. Arkiv för Mat., Astron. och Fys. **8**, Nr. 27, 1913.

F. W. Wheatley, Ionization of gases by collision with low electric forces. Phil. Mag. **26**, 1034—1043, 1913.

G. Wiedmann u. **W. Hallwachs,** Über die Abhängigkeit der Lichtelektrizität vom Gas, insbesondere der Grund der starken Lichtelektrizität des Kaliums. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 107—120, 1914.

W. Wilson, Versuch einer Anwendung der Quantenhypothese auf die elektrische Entladung von heißen Körpern. Ann. d. Phys. **42**, 1154 bis 1162, 1913.

M. Wolfke, Über die spontane Ionisierung der Gase im geschlossenen Gefäß. Le Rad. **10**, 265—267, 1913.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

L. Amaduzzi, Masse luminose di Righi in una scarica ottenuta con differenza di potenziale alternativa. Mem. di Bol. **9,** 92—98, 1911/12.

C. D. Child, Ionization in the unstriated discharge and in the arc. Phil. Mag. **27,** 277—288, 1914.

E. Darmois et **M. Leblanc,** Sur la possibilité d'un arc alternatif dans la vapeur de mercure. C. R. **158,** 258—260, 1914.

O. E. Günther, Energie und Widerstand von Öffnungs- und Schließungsfunken in induktiven Stromkreisen; Funkenlöschung durch Kondensatoren. 47 S. Diss. Leipzig 1913.

W. Hallström, Von dem elektrischen Lichtbogen in Flüssigkeiten. Arkiv för Mat., Astron. och Fys. **9,** Nr. 2, 1913.

B. Hodgson, Heating effects at the anode in vacuum-tubes. Phil. Mag. **27,** 189—202, 1914.

J. E. Lilienfeld, Die Elekrizitätsleitung im extremen Vakuum. Ann. d. Phys. **43,** 24—46, 1914.

L. Myssowsky u. **K. Nesturch,** Stoßweise Spitzenentladungen und die elektrische Methode der Zählung der α-Teilchen. Ann. d. Phys. **43,** 461—472, 1914.

P. Neubert, Über die Schichtung in der positiven Glimmentladung des Wasserstoffs. Ann. d. Phys. **42,** 1454—1503, 1913.

O. Oldenberg, Spektroheliographische Untersuchungen am Lichtbogen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13,** 133—172, 1913.

G. Quincke, Reichweite, Ablenkung und Interferenz gebrochener elektrischer Strahlen (Fortsetzung). Ann. d. Phys. **43,** 337—392, 1914.

G. Quincke, Brechung, Reflexion und Interferenz elektrischer Strahlen. Ann. d. Phys. **43,** 393—410, 1914.

G. Quincke, Elektrische Schaumwände der Materie. Ann. d. Phys. **43,** 411—460, 1914.

O. Reichenheim, Zur Bemerkung des Herrn Himstedt über meine Arbeit: „Der anomale Anodenfall und die Entstehung der Anodenstrahlen". Verh. d. D. Phys. Ges. **15,** 1267—1268, 1913.

F. Rother, Der Elektrizitätsübergang bei sehr kleinen Kontaktabständen und die Elektronenatmosphären der Metalle. Leipz. Ber. **65,** 214—228, 1913.

V. Schaffers, La loi des courants de lueur dans les champs cylindriques. C. R. **157,** 1417—1419, 1913.

R. Seeliger, Über elektrische Doppelschichten auf Metalloberflächen im Vakuum. Phys. Zeitschr. **14,** 1237—1238, 1913.

A. Szarvassi, Zur Elektrodynamik der Bogen- und Funkenentladung. Phys. Zeitschr. **14,** 1126—1127, 1913.

A. Szarvassi, Elektrodynamische Theorie der Lichtbogen- und Funkenentladung. Ann. d. Phys. **42,** 1031—1053, 1913.

3. Elektrische Strahlen.

H. Baerwald, Über die Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen. (Zur Kritik der Methoden.) Ann. d. Phys. **42**, 1287—1310, 1913.

O. v. Baeyer, Bericht über die magnetischen Spektren der β-Strahlen der radioaktiven Elemente. Jahrb. d. Rad. u. El. **11**, 66—84, 1914.

N. Campbell, Delta rays from gases. Phil. Mag. **27**, 83—91, 1914.

J. Danysz, Die β-Strahlen von *Ra B, C, D, E.* Le Rad. **10**, 46. 1913.

J. Danysz, Sur les rayons β de la famille du radium. Journ. de phys. **3**, 949—961, 1913.

F. Friedmann, Experimentelle Bestimmung der Schwankungen in der Reichweite bei den einzelnen α-Teilchen. Wien. Ber. **122**, 1269—1280, 1913.

H. Geiger, Demonstration einer einfachen Methode zur Zählung von α- und β-Strahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 1129, 1913.

L. T. Jones, A modified method of measuring e/m and v for cathode rays. Phys. Rev. **3**, 61—62, 1914.

C. Schaefer, Die träge Masse schnell bewegter Elektronen. Nach Versuchen von Günther Neumann. Phys. Zeitschr. **14**, 1117—1118, 1913.

J. Stark, Bemerkung zu einer Mitteilung der Herren E. Gehrcke und O. Reichenheim. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1235—1236, 1913.

J. Stark, Bemerkung zu einer Mitteilung der Herren E. Wagner und J. Kutschewski über „Feldkanalstrahlen". Ann. d. Phys. **43**, 47—48, 1914.

4. Die Ionen in Metallen.

F. C. Brown and **L. P. Sieg,** The sensibility curves for selenium; a new sensibility-wave-length maximum and a new principle. Phys. Rev. **2**, 487—494, 1913.

P. Cermak, Zur Demonstration des Peltiereffekts bei hohen Temperaturen. Phys. Zeitschr. **14**, 1178—1179, 1913.

W. W. Coblentz, A thermopile of bismuth alloy. Phys. Rev. **3**, 59—61, 1914.

C. Dannecker, Über doppelte neutrale Punkte und die elektromotorischen Kräfte einiger Thermoelemente zwischen -200^0 und $+1000^0$ C. Ann. d. Phys. **42**, 1504-1530, 1913.

E. L. Dupuy et **A. Portevin,** Influence de divers métaux sur les propriétés thermo-électriques des alliages fer-carbone. C. R. **157**, 776—779, 1913.

W. N. Fenninger, Note on the Hall effect in liquid and solid mercury. Phil. Mag. **27**, 109—112, 1914.

G. Gottstein, Über die Prüfung thermodynamischer und elektronentheoretischer Formeln an Halbleitern. 72 S. Diss. Freiburg i. B. 1913.

K. F. Herzfeld, Über die Zahl der freien Elektronen in Metallen. Phys. Zeitschr. **14**, 1119—1121, 1913.

J. Koenigsberger, Das elektrische Verhalten der variablen Leiter und deren Beziehungen zur Elektronentheorie. Jahrb. d. Rad. u. El. **11**, 84—142, 1914.

N. S. Kurnakow u. **S. F. Žemčužny**, Fließdruck und Härte plastischer Körper. Jahrb. d. Rad. u. El. **11**, 1—66, 1914.

P. Mulder, Absolute Messung des Peltiereffektes für Antimon-Wismut. Ann. soc. sc. Bruxelles **36**, 77—81, 1912.

P. J. Nicholson, Experimentaluntersuchungen an Selenzellen. Phys. Zeitschr. **14**, 1210—1213, 1913.

P. J. Nicholson, Elektronentheorie der Lichtempfindlichkeit des Selens. Phys. Zeitschr. **14**, 1213—1217, 1913.

P. J. Nicholson, The physical properties of selenium. Phys. Rev. **3**, 1—24, 1914.

H. K. Onnes, The sudden disappearance of the ordinary resistance of tin and the super-conductive state of lead. Proc. Amsterdam **16**, 673—688, 1913.

W. Planck, Elektrische Messungen an Antimonitkristallen. 38 S. Diss. Göttingen 1913.

N. Puschin u. **A. Baskow**, Über die elektrische Leitfähigkeit der Legierungen von Kupfer und Zinn. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, chem. T., 746—752, 1913.

F. Skaupy, Die Elektrizitätsleitung in Metallen. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 156—167, 1914.

A. M. Tyndall u. **G. W. White**, Die Eigenschaften von Selenblöcken. Phys. Zeitschr. **15**, 154—155, 1914.

A. Weißenberger, Über die Thermokräfte von Leitern mit kleiner Elektronenzahl. Phys. Zeitschr. **15**, 105—107, 1914.

G. W. White, The properties of selenium blocks. Phil. Mag. **27**, 370—381, 1914.

5. Ionisation in Elektrolyten.

E. H. Archibald, Conductivité électrique des solutions d'alcools et d'acides organiques dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide bromhydrique liquides. Journ. chim. phys. **11**, 741—781, 1913.

S. Arrhenius, Die Berechnung des elektrischen Leitvermögens in sehr verdünnten wässerigen Lösungen. Medd. K. Vet. Nobelinst. **2**, Nr. 42, 1913.

N. Campbell, The electrical resistance of mixtures of xylol and alcohol. Phil. Mag. **26**, 1041—1053, 1913.

J. Carvallo, Recherches expérimentales sur la conductibilité électrique de quelques liquides purs. 149 S. Thèse. Paris, Gauthier-Villars, 1913.

P. B. Davis, **H. Hughes** and **H. C. Jones**, Leitfähigkeit und Viskosität von Lösungen von Rubidiumsalzen in Gemischen von Aceton und Wasser. Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 513—552, 1913.

C. Drucker, Das Dissoziationsschema ternärer Elektrolyte. (Zusatzbemerkung.) Zeitschr. f. Elektrotechn. **20**, 83—84, 1913.

J. Kendall, The dissociation constants of organic acids. Medd. K. Vet. Nobelinst. **2**, Nr. 38, 1913.

Ch. A. Kraus, On the relation between the conductance and the viscosity of electrolytic solutions and its bearing on the theory of these solutions. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 35—65, 1914.

W. Plotnikow u. **W. Robotjan,** Über die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Jod in Brom. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, chem. T., 193–199, 1913.

E. B. Rosa and **G. W. Vinal,** The silver voltameter — Part I. First series of quantitative experiments. Bull. Bur. of Stand. **9**, 151–207, 1913.

E. B. Rosa, G. W. Vinal and **A. S. Mc Daniel,** The chemistry of the filter paper voltameter and the explanations of striations. Bull. Bur. of Stand. **9**, 209–282, 1913.

E. B. Rosa, G. W. Vinal and **A. S. Mc Daniel,** The silver voltameter. Part. III. Second series of quantitative experiments and the preparation and testing of silver nitrate. Bull. Bur. of Stand. **9**, 493–551, 1913.

E. B. Rosa, G. W. Vinal and **A. S. Mc Daniel,** The silver voltameter. Part IV. Journ. Wash. Acad. **4**, 52–58, 1914.

A. Sachanow, Anomale Änderung der Leitfähigkeit. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, chem. T., 102–136, 1913.

L. D. Smith u. **H. C. Jones,** Leitfähigkeit, Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, Dissoziation und Dissoziationskonstanten einiger organischer Säuren zwischen 0 und 65°. Amer. Chem. Journ. **50**, 1–46, 1913.

H. v. Steinwehr, Silbervoltametrische Messungen. (Nach gemeinsam mit R. Feustel angestellten Versuchen.) (Fortsetzung.) Zeitschr. f. Instrkd. **33**, 353–367, 1913.

The Svedberg, Über das elektrische Leitvermögen anisotroper Flüssigkeiten in magnetischen und elektrischen Feldern. Arkiv f. Mat., Astron. och Fys. **9**, No. 9, 1913.

B. de Szyszkowski, Sur le rôle de la molécule neutre des électrolytes. C. R. **157**, 767–768. 1913.

P. Walden, Über das elektrische Leitvermögen in Kohlenwasserstoffen und deren Halogenderivaten, sowie in Estern und Basen als Solventien. I. Teil. Bull. Petersburg **1913**, 907–936, 987–996.

P. Walden, Über das elektrische Leitvermögen in Kohlenwasserstoffen und deren Halogenderivaten, sowie in Estern und Basen als Solventien. II. Teil. Bull Petersburg **1913**, 1075–1102.

R. Wegscheider, Das Dissoziationsschema ternärer Elektrolyte. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 18, 1914.

F. Weigert, Modifiziertes Hittorfsches Modell zur Demonstration der Wanderung der Ionen. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 886–887, 1913.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

F. Auerbach, Bemerkungen zu den Abhandlungen von Herrn Spencer über Elektroden dritter Art. Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 243–246, 1914.

G. Bordius, Über eine elektrostatische Methode zur Bestimmung des Potentials eines Elektrolyten. Ann. d. Phys. **42**, 1129–1144, 1913.

C. Hambuechen and **O. E. Ruhoff,** Physical and chemical data on dry cells and dry cell material. Electrician **72**, 378–379, 1913.

M. Kimura, An ultramicroscopic investigation of the cataphoresis of colloidal solutions and a theory of the coagulation. Mem. Kyoto Univ. **5,** 155—199, 1913.

M. Kimura, On the nature of the double layer in colloidal particles. Mem. Kyoto Univ. **5,** 201—209, 1913.

L. von Putnoky, Über Potentialsprünge an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas. Zeitschr. f. Elektrochem. **19,** 920—923, 1913.

D. Reichinstein, Review and interpretation of recent experiments which extend and elucidate the domain of the passivity of metals. Chem. News **109,** 1—4, 15—18, 1914.

L. Rolla, Über die Berechnung der Molekularwärme der Metallsulfide und des elektrochemischen Potentials des Schwefels. Gazz. chim. ital. **43,** 545—555, 1913.

F. Sanford, On the nature of the Volta effect; a reply. Phys. Rev. **2,** 495—496, 1913.

K. Siegl, Über ein neues Gaselement von großer Leistungsfähigkeit. Elektrot. Zeitschr. **34,** 1317—1318, 1913.

A. Smits, The application of the theory of allotropy to electromotive equilibria. Proc. Amsterdam **16,** 699—710, 1913.

H. A. Mc Taggert, The electrification at liquid-gas surfaces. Phil. Mag. **27,** 297—314, 1914.

R. Thibaut, Die elektromotorische Kraft des Bleiakkumulators in Abhängigkeit von Temperatur und Säuredichte. Zeitschr. f. Elektrochem. **19,** 881—885, 1913.

A. Thiel u. **E. Breuning,** Beiträge zur Kenntnis der Überspannungserscheinungen. I. Die Überspannung des Wasserstoffs an reinen Metallen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **83,** 329—361, 1913.

P. Vaillant, Sur la capacité de polarisation d'une électrode soumise à une force électromotrice alternative et sur un procédé pour la déterminer. C. R. **157,** 1141—1143, 1913.

E. Wertheimer, Über den Einfluß der Glimmentladung auf den Voltaeffekt. Verh. d. D. Phys. Ges. **15,** 1333—1347, 1913.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

H. L. Callendar, The pressure of radiation. Nat. **92,** 509, 1914.

H. L. Callendar, The pressure of radiation and Carnots principle. Nat. **92,** 553, 1914.

H. L. Callendar, The pressure of radiation. Nat. **92,** 629—630, 1914.

C. V. L. Charlier, Das Strahlungsgesetz. Zweite Mitteilung. Arkiv f. Mat., Astron. och Fys. **9,** Nr. 11, 1913.

N. P. Mc Clelland, Note on a dynamical system illustrating fluorescence. Proc. Cambr. Phil. Soc. **17,** 321—322, 1914.

C. G. Darwin, The pressure of radiation. Nat. **92,** 585, 1914.

P. Ehrenfest, A mechanical theorem of Boltzmann and its relation to the theory of energy quanta. Proc. Amsterdam **16,** 591—597, 1913.

E. E. Fournier d'Albe, The radiation problem. Nat. **92,** 689—691, 1914.

E. Gehrcke, Über ein Modell zur Erklärung der Lichtemission. Phys. Zeitschr. **15,** 123—127, 1914.

E. Gehrcke, Über ein Modell zur Erklärung der Lichtemission. II. Phys. Zeitschr. **15,** 198—201, 1914.

A. Harnack, Zur Theorie des bewegten Spiegels. II. Ann. d. Phys. **43,** 295—308, 1914.

H. R. Hassé, The equations of electrodynamics for moving ponderable media and the principle of relativity. Phil. Mag. **27,** 43—58, 1914.

J. H. Jeans, On the interaction between radiation and free electrons. Phil. Mag. **27,** 14—22, 1914.

K. Kilchling, Beitrag zur Theorie und Berechnung der optischen Elektronen und Ionen. Phys. Zeitschr. **15,** 88—96, 1914.

A. Korn, Das Elektron als pulsierendes Teilchen mit konstantem Pulsationsquantum. Phys. Zeitschr. **14,** 1109—1112, 1913.

G. Krutkow, Aus der Annahme unabhängiger Lichtquanten folgt die Wiensche Strahlungsformel. Phys. Zeitschr. **15,** 133—136, 1914.

T. Levi-Civita, Deduzione rigorosa di una relazione fondamentale nella teoria del calore raggiante. Lincei Rend. **23,** 12—21, 1914.

E. Lohr, Zu G. Jaumanns elektromagnetischer Theorie für bewegte Medien. Wien. Ber. **122,** 1487—1530, 1913.

Rayleigh, The pressure of radiation and Carnot's principle. Nat. **92,** 527—528, 1914.

J. Rose-Innes, On the physical interpretation of the Michelson-Morley experiment. Phil. Mag. **27,** 150—153, 1914.

A. G. Rossi, Esperienze sulla pressione della luce. Cim. **6,** 145—163, 1913.

G. Sagnac, Sur la preuve de la réalité de l'éther lumineux par l'expérience de l'interférographe tournant. C. R. **157,** 1410—1413, 1913.

G. Sagnac, L'éther lumineux démontré par l'effet du vent relatif d'éther dans un interféromètre en rotation uniforme. C. R. **157,** 708—710, 1913.

C. Schaefer, Die träge Masse schnell bewegter Elektronen. Nach Versuchen von Günther Neumann. Phys. Zeitschr. **14,** 1117—1118, 1913.

K. Schaposchnikow, Die ponderomotorischen Drehwirkungen der Lichtwelle und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung. Ann. d. Phys. **43,** 473—480, 1914.

J. Stark, Folgerungen aus einer Valenzhypothese. IV. Innermolekulare Schwingungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **86,** 51—60, 1913.

K. Tamaki, On the symmetrical expressions of relations between the physical quantities in a stationary and a moving system. Mem. Kyoto Univ. **5,** 235—252, 1913.

J. D. van der Waals jr., On the law of partition of energy. Proc. Amsterdam **16,** 401—403, 1913.

G. W. Walker, A suggestion as to the origin of black body radiation. Proc. Roy. Soc. **89,** 393—398, 1913.

W. H. Westphal, Zur Ableitung des Wienschen Verschiebungsgesetzes. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 93—96, 1914.
H. Witte, Der Sagnac-Effekt: ein experimentum crucis zugunsten des Äthers? Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 142–150, 1914.
M. Wolfke, Zur Quantentheorie. (Zweite vorläufige Mitteilung.) Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1215—1218, 1913.
M. Wolfke, Zur Quantentheorie. (Dritte vorläufige Mitteilung.) Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 4—6, 1914.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

E. P. Adams, Some electromagnetic effects related to the Hall effect. Phil. Mag. **27**, 244—252, 1914.
W. Arkadiew, Theorie des elektromagnetischen Feldes in einem ferromagnetischen Metall. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, phys. T., 312—345, 1913.
A. W. Ashton, Polarisation and energy loss in dielectrics. Proc. Phys. Soc. London **26**, 43—54, 1913.
I. R. Ashworth, The anhysteretic magnetic properties of iron and nickel. Part. I. The relation of magnetic intensity to field strength and temperature. Phil. Mag. **27**, 357—370, 1914.
E. Bodareu, La costante dielettrica dell' azoto ad alta pressione. Lincei Rend. **22**, 480—482, 1913.
B. Cabrera et **E. Moles,** La magnétochimie des composés du fer et la théorie du magnéton. (Second mémoire.) Arch. sc. phys. et nat. **36**, 502—518, 1913.
S. D. Chalmers, The magneton and Planck's constant. Nat. **92**, 687, 1914.
A. R. Colley, Zur Abhandlung des Herrn Rukop: „Messungen im elektromagnetischen Spektrum des Wassers mit wenig gedämpften, durch Stoßerregung hervorgebrachten Schwingungen von 65 bis 20 cm Wellenlänge". Ann. d. Phys. **43**, 309—318, 1914.
H. Deslandres et **A. Perot,** Contribution à la réalisation de champs magnétiques élevés. C. R. **158**, 226—235, 1914.
E. Dippel, Abhängigkeit der spezifischen Wärme und des Schmelzpunktes gewisser Legierungen von der thermischen Vorgeschichte und ihr Zusammenhang bei Heuslerschen Legierungen mit den magnetischen Eigenschaften. Ann. d. Phys. **42**, 889—902, 1913.
K. Fehrle, Über die Rolle des Dielektrikums bei der unipolaren Induktion. Ann. d. Phys. **42**, 1109—1128, 1913.
G. Foex, Les champ moléculaires dans les cristaux et l'énergie au zéro absolu. C. R. **157**, 1145—1148, 1913.
R. Gans, Die Koerzitivkraft des Nickels in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Ann. d. Phys. **42**, 1065—1078, 1913.
T. Gnesotto e **M. Binghinotto,** Costanti magnetiche di amalgame di bismuto. Atti di Veneto **72**, 1515—1527, 1913.
T. Gnesotto e **V. Mattioli,** Il fenomeno Wiedemann in fili di nichel. Ricerche sperimentali. Atti di Veneto **72**, 1701—1726, 1913.

E. Gumlich, Die magnetischen Eigenschaften von Gußeisen. Stahl und Eisen **33**, 2133—2136, 1913.

M. Ch. Guye et **A. Albert,** Sur l'aimantation alternative aux fréquences élevées. Arch. sc. phys. et nat. **37**, 20—36, 1914.

W. Hagen, Beiträge zur magnetischen Untersuchung einiger Verbindungen des Eisens. Kolloid-Zeitschr. **13**, 4—6, 1913.

W. Holttum, Die Natur der dielektrischen Ermüdung. Electrician **71**, 640—641, 1913.

W. H. Keesom, Über die Magnetisierung von ferromagnetischen Körpern in Beziehung zur Annahme einer Nullpunktsenergie. Phys. Zeitschr. **15**, 8—17, 86—88, 1914.

W. H. Keesom, On the magnetization of ferromagnetic substances considered in connection with the assumption of a zero-point energy. Proc. Amsterdam **16**, 454—467, 1913.

W. H. Keesom, On the magnetization of ferromagnetic substances considered in connection with the assumption of a zero-point energy. II. On the susceptibility in the excited ferromagnetic state. Proc. Amsterdam **16**, 468—476, 1913.

W. Kohl, Über die magnetischen Eigenschaften des Nickels und seiner Legierungen mit Kupfer und Eisen. 64 S. Diss. Techn. Hochschule Berlin 1913.

J. Kroo, Zur statistischen Elektronentheorie der Dielektrizität und des Magnetismus. Ann. d. Phys. **42**, 1354—1396, 1913.

A. Occhialini, La costante dielettrica dell' idrogeno ad alte pressione. Lincei Rend. **22**, 482—484, 1913.

E. Oosterhuis, Magnetic researches. IX. The deviations from Curies' law in connection with the zero-point energy. Proc. Amsterdam **16**, 432—440, 1913.

H. K. Onnes and **A. Perrier,** Magnetic researches. X. Apparatus for the general cryomagnetic investigation of substances of small susceptibility. Proc. Amsterdam **16**, 689—699, 1913.

P. Pascal, Propriétés magnétiques des métaux alcalins en combinaison. C. R. **158**, 37—39, 1914.

E. Riecke, De la pyroélectricité et de la piézoélectricité. Arch. sc. phys. et nat. **36**, 101—112, 216—238, 305—325, 405—430, 1913.

W. P. Roop, The magnetic susceptibility of gases. Phys. Rev. **2**, 497—502, 1913.

R. Ruer u. **K. Kaneko,** Über eine bei konstanter Temperatur verlaufende, mit starker Wärmetönung und starker Änderung der Magnetisierbarkeit verknüpfte polymorphe Umwandlung. Phys. Zeitschr. **15**, 17—18, 1914.

A. Sachanov u. **J. Prscheborowsky,** Einige Lösungsmittel mit kleinen Dielektrizitätskonstanten. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 39—41, 1914.

E. Schrödinger, Notiz über die Theorie der anomalen elektrischen Dispersion. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1167—1172, 1913.

A. W. Smith, The longitudinal thermomagnetic potential-difference. Phys. Rev. **2**, 383—389, 1913.

H. Takagi, On the thermomagnetic property of magnetite. Science Rep. Tôh. Univ. **2**, 117—120, 1913.

W. M. Thornton, Influence of conductivity on the apparent dielectric constants of liquids. Proc. Univ. of Durham Phil. Soc. **5**, 19—25, 1912/13.

P. Walden, The dielectric constants of dissolved salts. Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1649—1664, 1913.

E. Wedekind u. **P. Hausknecht,** Über die Magnetisierbarkeit von Titanverbindungen. Chem. Ber. **46**, 3763—3768, 1913.

P. Weiss, Sur le champ moléculaire et une loi d'action en raison inverse de la sixième puissance de la distance. C. R. **157**, 1405—1408, 1913.

P. Weiss, Sur le champ moléculaire et l'action magnétisante de Maurain. C. R. **158**, 29—32, 1914.

P. Weiss et **A. Piccard,** Sur l'aimantation de l'oxyde azotique et le magnéton. C. R. **157**, 916—918, 1913.

S. R. Williams, Comporative ttudies of magnetic phenomena. IV. Twist in steel and nickel rods due to the longitudinal magnetic field. Sill. Journ. **36**, 555—562, 1913.

F. Winkler, Ferromagnetische Eigenschaften von Kohlenstoff- und Wolfram-Stählen. Die Einwirkung des Erdfeldes auf Stähle während ihrer thermischen Behandlung. 37 S. Diss. Techn. Hochschule Berlin 1913.

K. Yamada, Change of length by magnetisation in magnetite. Proc. Tôk. Math.-Phys. Soc. **7**, 170—174, 1913.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

A. K. Ångström, Über die Reflexion von Flüssigkeiten im ultraroten Spektrum. Arkiv f. Mat., Astron. och Fys. **8**, Nr. 26, 1913.

A. K. Ångström, Some observations on selective reflection from solutions in the infra-red. Phys. Rev. **3**, 47—55, 1914.

E. Ch. C. Baly and **F. O. Rice,** Absorption spectra and chemical reactivity. Part III. Trinitrobenzene, trinitroanisole and picric acid. Journ. Chem. Soc. **103**, 2085—2097, 1913.

C. Bergholm, Über Doppelbrechung in kathodenzerstäubten Metallschichten. Ann. d. Phys. **43**, 1—23, 1914.

L. Brillouin, Propagation d'un signal lumineux dans un milieu dispersif. C. R. **157**, 914—916, 1913.

W. W. Coblentz, The diffuse reflecting power of various substances. Bull. Bur. of Stand. **9**, 283—325, 1913.

J. B. Crandall, The infra-red optical properties of some sulphides: a balanced method of using the bolometer. Phys. Rev. **2**, 343—362, 1913.

W. Gerlach, Über die Konstante des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes. Ann. d. Phys. **42**, 1167—1170, 1913.

W. Gerlach, Zur Kritik der Strahlungsmessungen. III. Ann. d. Phys. **42**, 1163—1166, 1913.

D. A. Goldhammer, Die Wärmestrahlung in äolotropen Körpern. Phys. Zeitschr. **14**, 1188—1189, 1913.

M. Gompel et **V. Henri,** Absorption des rayons ultraviolets par les alcaloïdes du groupe de la morphine et par le phénanthrène. C. R. **157,** 1422—1425, 1913.

K. A. Hofmann u. **K. Höschele,** Das Magnesiumchlorid als Mineralisator, mit einem Beitrag zur Spektrochemie der seltenen Erden. Chem. Ber. **47,** 238—247, 1914.

P. Joye, Spectres de réflexion de quelques composés du praséodyme. Arch. sc. phys. et nat. **86,** 431—438, 1913.

G. H. Livens, Über die Veränderlichkeit von Absorptionsspektren. III. Phys. Zeitschr. **14,** 1271—1273, 1913.

A. Mazzucchelli e **U. Perret,** Spettri di assorbimento di alcuni sali dell' uranio. Lincei Rend. **22,** 445—451, 1913.

A. Mazzucchelli, Su l'indice di refrazione dei miscugli binarî. (Replica al sign. Schwers.) Lincei Rend. **22,** 691—696, 1913.

Th. R. Merton, The absorption of light by uranous chloride in different solvents. Journ. Chem. Soc. **105,** 23—27, 1914.

E. T. Paris and **A. W. Porter,** An experiment on rotatory polarization in liquids. Phil. Mag. **27,** 91—95, 1914.

Th. St. Patterson and **W. C. Forsyth,** The influence of solvents on the rotation of optically active compounds. Part XIX. The rotation of certain derivatives of lactic acid. Journ. Chem. Soc. **103,** 2263—2271, 1913.

J. E. Purvis, The absorption spectra of various derivatives of pyridine, piperidine and piperazine in solution and as vapours. Journ. Chem. Soc. **103,** 2283—2296, 1913.

T. Retschinsky, Absorption anorganischer Salze im Ultraviolett. Ann. d. Phys. **42,** 1580—1588, 1913.

H. Rubens u. **H. von Wartenberg,** Beitrag zur Kenntnis der langwelligen Reststrahlen. Berl. Ber. **1914,** 169—190.

St. Rybár, Über die experimentelle Bestimmung der absoluten Phasenänderungen des total reflektierten Lichtes. Ann. d. Phys. **42,** 1171 bis 1195, 1913.

C. Schaefer, Über ein zweidimensionales Dispersions- und Absorptionsproblem. Nach gemeinschaftlichen Untersuchungen mit Frl. H. Stallwitz. Phys. Zeitschr. **14,** 1118—1119, 1913.

B. Söderborg, Eine Untersuchung bezüglich des Zusammenhanges zwischen Absorption, Dispersion und Fluoreszenz des Lichtes. Arkiv f. Mat., Astron. och Fys. **9,** Nr. 7, 1913.

L. Tschugaeff u. **A. Ogorodnikoff,** Über Rotationsdispersion. V. Zeitschr. f. phys. Chem. **85,** 481—510, 1913.

L. Tschugaeff u. **W. Pastanogoff,** Über Rotationsdispersion. VI. Über den Einfluß der Temperatur auf die anomale Rotationsdispersion gefärbter Verbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **85,** 553—572, 1913.

D. Vorländer u. **F. Janecke,** Entstehung zirkular-polarisierender flüssiger Kristalle aus optisch inaktiven liquidokristallinen Substanzen durch Beimischungen. Zeitschr. für phys. Chem. **85,** 697—700, 1913.

D. Vorländer, Die optische Anisotropie der flüssigen Kristalle. Phys. Zeitschr. **15**, 141—145, 1914.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

P. Borissow, Die Energieverteilung in den Emissionsspektren der *CaBi*- und *SrBi*-Phosphore. Ann. d. Phys. **42**, 1321—1353, 1913.

Ch. Dhéré, Détermination photographique des spectres de fluorescence des pigments chlorophylliens. C. R. **158**, 64—67, 1914.

E. Ohlon, Die Lumineszenzwirkungen der Kathoden- und Kanalstrahlen bei der Temperatur der flüssigen Luft. Arkiv f. Mat., Astron. och Fys. **8**, Nr. 22, 1913.

S. de Ugarte y Greaves, Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. 43 S. Diss. Münster 1913.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

H. W. W. Augustin, Über den Brechungsexponenten und die Dispersion des flüssigen Wasserstoffs. Leipz. Ber. **65**, 229—236, 1913.

A. W. Conway, An electromagnetic hypothesis as to the origin of series spectra. Phil. Mag. **26**, 1010—1017, 1913.

F. Croze, Classifications des spectres d'après leur structure et leurs variations magnétiques. Journ. de phys. **3**, 882—900, 962—970, 1913.

H. Deslandres et **L. d'Azambuja,** Lois relatives à la structure des spectres de bandes et aux perturbations de leurs séries arithmétiques. C. R. **157**, 671—678, 1913.

L. Dunoyer, Expérience de résonance optique sur un gaz à une dimension. L'amortissement des vibrateurs lumineux. C. R. **157**, 1068—1070, 1913.

J. M. Eder, Messungen im ultravioletten Funkenspektrum von Metallen nach dem internationalen System (*Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, C, Ca, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Sr, Tl, Zn*). Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 20—40, 1913.

R. Fortrat, Groupements des raies réels ou apparents dans les spectres de bandes. C. R. **157**, 991—994, 1913.

Ch. Füchtbauer u. **C. Schell,** Methoden zur quantitativen Untersuchung von Absorptionslinien, speziell der Natriumlinien. Phys. Zeitschr. **14**, 1164—1168, 1913.

Ch. Füchtbauer u. **W. Hofmann,** Über Maximalintensität, Dämpfung und wahre Intensitätsverteilung von Absorptionslinien des Cäsiums. Phys. Zeitschr. **14**, 1168—1172, 1913.

Ch. Füchtbauer u. **W. Hofmann,** Über Maximalintensität, Dämpfung und wahre Intensitätsverteilung von Serienlinien in Absorption. Ann. d. Phys. **43**, 96—134, 1914.

A. de Gramont, Sur le spectre de bandes de l'aluminium et sur sa présence dans les spectres de flamme de certains minéraux. C. R. **157**, 1364—1368, 1913; **158**, 79, 1914.

R. Grünter, Das Bogen- und Funkenspektrum von Aluminium in J. A. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 1—19, 1913.

S. Hamm, Messungen im Bogenspektrum des Nickels nach internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 105—130, 1913.

W. Huppers, Neue Messungen der Bogenspektra einiger Metalle unterhalb $\lambda = 3200$. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 46—88, 1913.

A. S. King, A study of the relations of arc and spark lines by means of the tube arc. Astrophys. Journ. **38**, 315—340, 1913.

A. Koenig u. **E. Elöd,** Zur Frage des Stickstoff-Nachleuchtens. Chem. Ber. **47**, 523—529, 1914.

J. Koenigsberger u. **K. Vogt,** Neuer Typus eines Absorptionsspektrums. Phys. Zeitschr. **14**, 1269—1271, 1913.

H. Kohn, Über die Temperatur inhomogener Flammen. Phys. Zeitschr. **15**, 98—105, 1914.

R. W. Lawson, The spectra of high-frequency discharges in Geissler tubes. Phil. Mag. **26**, 966—981, 1913.

Th. Lyman, The spectra of mercury in the Schumann region. Astrophys. Journ. **38**, 282—291, 1913.

J. Masson, Electrodeless spectra of hydrogen. Nat. **92**, 503, 1914.

Th. R. Merton, On a second spectrum of neon. Proc. Roy. Soc. **89**, 447—451, 1913.

G. V. Morrow, On the influence of self-induction on the spark spectra of certain non-metallic elements. Dublin Proc. **13**, 607—620, 1913.

H. Nagaoka and **T. Takamine,** Crossed spectra obtained by combinations of different interferometers and their applications to the measurement of difference in wave-lengths. Proc. Tôk. Math.-Phys. Soc. **7**, 141—150, 1913. Phil. Mag. **27**, 126—136, 1914.

P. G. Nutting, The cathode spectrum of helium. Nat. **92**, 401, 1913.

O. Oldenberg, Spektroheliographische Untersuchungen am Lichtbogen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 133—172, 1913.

F. S. Phillips, Phosphorescence of mercury vapour. Nat. **92**, 401, 1913.

A. Reis, Beiträge zur Spektroskopie der Flammen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1247—1258, 1913.

G. Ribaud, Étude quantitative de l'absorption de la lumière par la vapeur de brome dans ultraviolet. C. R. **157**, 1065—1068, 1913.

M. La Rosa, Übergang vom Bogen- zum Funkenspektrum im selbsttönenden Lichtbogen. Ann. d. Phys. **42**, 1589—1591, 1913.

R. Rossi, Series of lines in the spectrum of neon. Phil. Mag. **26**, 981—984, 1913.

J. Stark u. **P. Lipp,** Einfluß der innermolekularen Relativbewegung auf die Intensität der Absorption und Fluoreszenz von Valenzelektronen. Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 36—50, 1913.

J. Stark, Folgerungen aus einer Valenzhypothese. IV. Innermolekulare Schwingungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 51—60, 1913.

J. Stark, Ultraviolette Emissionsbanden des ein-, zwei- und dreiatomigen Sauerstoffmoleküls. Ann. d. Phys. **43**, 319—336, 1914.

S. Valentiner u. **O. Zimmer,** Über den Brechungsexponent von Gasmischungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1301—1316, 1913.

C. Weigand, Messungen im Molybdänspektrum von $\lambda = 4647$ bis $\lambda = 7143$. 24 S. Diss. Bonn 1912.

R. W. Wood, Resonanzspektren des Jods bei hoher Dispersion. Phys. Zeitschr. **14**, 1189—1200, 1913.

R. W. Wood, Die Polarisation des Lichtes der Resonanzspektren. Phys. Zeitschr. **14**, 1200—1201, 1913.

H. Zahn, Über die von einem Atom in Spektrallinien ausgesandte Energie. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1203—1214, 1913.

L. Zehnder, Über die Strahlung der Gase. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1317—1332, 1913.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

A. Cotton et **H. Mouton,** Sur la biréfringence magnétique des mélanges liquides. Ann. chim. phys. **30**, 321—348, 1913.

A. Cotton, H. Mouton et **P. Drapier,** Influence de la grosseur des particules sur les propriétés électro- et magnéto-optiques d'une liqueur mixte. C. R. **157**, 1519—1522, 1913.

A. Cotton, H. Mouton et **P. Drapier,** Propriétés optiques d'une liqueur mixte soumise à la fois au champ électrique et au champ magnétique. C. R. **157**, 1063—1065, 1913.

F. Croze, Sur les particularités du phénomène de Zeeman dans les spectres de séries de l'oxygène et de l'hydrogène. C. R. **157**, 1061—1063, 1913.

H. Deslandres et **V. Burson,** Action du champ magnétique sur les raies de séries arithmétiques dans une bande du gaz de l'éclairage. Variations avec le numéro des raies et avec l'intensité du champ. C. R. **157**, 1105—1111, 1913.

H. Deslandres et **L. d'Azambuja,** Action du champ magnétique sur le spectre de bandes ultraviolet de la vapeur d'eau. Propriété nouvelle des séries régulières de raies qui forment la bande. C. R. **157**, 814—820, 1913.

H. Deslandres et **L. d'Azambuja,** Étude précise du deuxième groupe de bandes de l'azote dans le champ magnétique. Reconnaissance de la nature des déplacements. C. R. **158**, 153—159, 1914.

P. Erochin, Über die Zeemaneffekte der Wasserstofflinie *Ha* in schwachen Magnetfeldern. Ann. d. Phys. **42**, 1054—1060, 1913.

A. Garbasso, Theoretisches über das elektrische Analogon des Zeemanphänomens. Phys. Zeitschr. **15**, 123, 1914.

A. Garbasso, Sopra il fenomeno di Stark-Lo Surdo. Lincei Rend. **22**, 635—639, 1913.

H. M. Hansen, Über die Begleiterscheinungen des inversen Zeemaneffektes (die longitudinale zirkulare und transversale lineare Doppelbrechung) zwischen den Komponenten einer zerlegten Absorptionslinie. Ann. d. Phys. **43**, 169—248, 1914.

K. F. Herzfeld, Der Zeemaneffekt in den Quantentheorien der Serienspektren. Phys. Zeitschr. **15**, 193—198, 1914.

A. Lo Surdo, Sul fenomeno analogo a quello di Zeeman nel campo elettrico. Lincei Rend. **22**, 664—666, 1913.

A. Lo Surdo, Über das elektrische Analogon des Zeeman-Phänomens. Phys. Zeitschr. **15**, 122, 1914.

A. Lo Surdo, Su l'analogo elettrico del fenomeno di Zeeman: effetto longitudinale. Lincei Rend. **23**, 82—84, 1914.

Th. M. Lowry, The rotatory dispersive power of organic compounds. Part IV. Magnetic rotation and dispersion in some simple organic liquids. Journ. Chem. Soc. **105**, 81—94, 1914.

Th. M. Lowry, R. H. Pickard and **J. Kenyon,** The rotatory dispersive power of organic compounds. Part V. A comparison of the optical and magnetic rotatory dispersions in some optically active liquids. Journ. Chem. Soc. **105**, 94—102, 1914.

Ch. Moureu, P. Th. Müller et **J. Varin,** Réfraction et relation magnétique des composés à fonction acétylénique. C. R. **157**, 679—682, 1913.

H. Nagaoka and **T. Takamine,** Anomalous Zeeman effect in satellites of mercury lines. Proc. Tôk. Math.-Phys. Soc. **7**, 188—198, 1913.

H. Nagaoka and **T. Takamine,** Anomalous Zeeman effect in satellites of mercury lines. Phil. Mag. **27**, 333—343, 1914.

K. Schwarzschild, Bemerkung zur Aufspaltung der Spektrallinien im elektrischen Feld. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 20—24, 1914.

K. Schwarzschild, Über die maximale Aufspaltung beim Zeemaneffekt. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 24—40, 1914.

P. Spies, Ein Apparat zur Erläuterung der Elektronenbewegung beim Zeemanphänomen. Phys. Zeitschr. **14**, 1179, 1913.

J. Stark, Beobachtung der Zerlegung von Spektrallinien durch ein elektrisches Feld. Die Naturwiss. **1**, 1182, 1913.

J. Stark, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. Berl. Ber. **1913**, 932—946.

J. Stark, Observation of the separation of spectral lines by an electric field. Nat. **92**, 401, 1913.

J. Stark, Weitere Resultate über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. Die Naturwiss. **2**, 145—148, 1914.

J. Stark, Bemerkung zu einer Mitteilung des Herrn A. Lo Surdo. Phys. Zeitschr. **15**, 215, 1914.

J. Stark, Observations relatives à l'action d'un champ électrique sur les raies spectrales. Journ. de phys. **4**, 34—37, 1914.

W. Steubing, Wirkung eines Magnetfeldes auf Fluoreszenzintensität. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1181—1186, 1913.

E. Warburg, Bemerkungen zu der Aufspaltung von Spektrallinien im elektrischen Feld. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1259 - 1266, 1913.

W. Wien, Über eine von der elektromagnetischen Theorie geforderte Einwirkung des magnetischen Feldes auf die von Wasserstoffkanalstrahlen ausgesandten Spektrallinien. Berl. Ber. **1914**, 70—74.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

H. S. Allen, Atomic models and X-ray spectra. Nat. **92**, 630—631, 1914.

Ch. G. Barkla, Charakteristische Röntgenstrahlungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1273—1277, 1913. Phys. Zeitschr. **15**, 160—162, 1914.

N. Bohr, Atomic models and X-ray spectra. Nat. **92**, 553—554, 1914.

W. H. Bragg, The influence of the constituents of the crystal on the form of the spectrum in the X-ray spectrometer. Proc. Roy. Soc. **89**, 430—438, 1913.

W. L. Bragg, The analysis of crystals by the X-ray spectrometer. Proc. Roy. Soc. **89**, 468—489, 1913.

W. L. Bragg, Eine Bemerkung über die Interferenzfiguren hemiedrischer Kristalle. Phys. Zeitschr. **15**, 77—79, 1914.

M. de Broglie, Sur un nouveau procédé permettant d'obtenir la photographie des spectres de raies des rayons Röntgen. C. R. **157**, 924—926, 1913.

M. de Broglie, The reflection of X-rays. Nat. **92**, 423, 1913.

M. de Broglie, Über eine Methode, die Spektra der Röntgenstrahlen zu photographieren. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1348—1349, 1913.

M. de Broglie, Sur la spectroscopie des rayons de Röntgen. C. R. **158**, 177—180, 1914.

M. de Broglie et **F. A. Lindemann,** Observation fluoroscopique par vision directe des spectres des rayons de Röntgen. C. R. **158**, 180—181, 1914.

M. de Broglie, Enregistrement photographique continu des spectres des rayons de Röntgen; spectre du tungstène. Influence de l'agitation thermique. C. R. **157**, 1413—1416, 1913.

W. Bursian, Die Interferenz der Röntgenstrahlen. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, phys. T., II, 216—237, 1913.

W. D. Coolidge, A powerful Röntgen ray tube with a pure electron discharge. Phys. Rev. **2**, 409—430, 1913.

C. G. Darwin, The theory of X-ray reflection. Phil. Mag. **27**, 315—333, 1914.

H. Dember, Über die Erzeugung weicher Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 1157—1160, 1913.

A. S. Eve, On the number of ions produced by the gamma radiation from radium. Phil. Mag. **27**, 394—396, 1914.

D. C. H. Florance, Secondary γ-radiation. Phil. Mag. **27**, 225—244, 1914.

G. Friedel, Sur les symétries crystallines que peut révéler la diffraction des rayons Röntgen. C. R. **157**, 1533—1536, 1913.

G. Friedel, Sur les structures cristallines mises en évidence par la diffractions des rayons Röntgen. C. R. **158**, 130—131, 1914.

W. Friedrich, Röntgenstrahlinterferenzen. Phys. Zeitschr. **14**, 1079—1084, 1913.

W. Friedrich, Über den Einfluß der Härte der Röntgenröhre auf die Interferenzerscheinungen an Kristallen. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 69 bis 73, 1914.

J. Herweg, Über das Spektrum der Röntgenstrahlen. Zweite Mitteilung.

Ein Spektrograph für Röntgenstrahlen; die Linien des Platins und Wolframs. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 73—78, 1914.

E. Jacot, The reflection of X-rays. Nat. **92**, 423—424, 1913.

J. Kern, Zur Frage der Intensitätsverteilung in den Röntgenstrahlen-Interferenzphotographien. Phys. Zeitschr. **15**, 136—140, 1914.

J. Laub, Über die durch sehr harte Röntgenstrahlen erzeugten Sekundärstrahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 1209—1210, 1913.

J. Laub, Über einige Erscheinungen beim Durchgang von harten Röntgenstrahlen durch Körper. Phys. Zeitschr. **15**, 140—141, 1914.

M. v. Laue, Röntgenstrahlinterferenzen. Phys. Zeitschr. **14**, 1075—1079, 1913.

M. v. Laue, Zur Optik der Raumgitter. II. Phys. Zeitschr. **14**, 1286 bis 1287, 1913.

M. v. Laue, Interférences des rayons Röntgen. Arch. sc. phys. et nat. **36**, 493—501, 1913.

M. v. Laue, Über den Temperatureinfluß bei den Interferenzerscheinungen an Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **42**, 1561—1571, 1913.

M. v. Laue, Berichtigung zu der Arbeit über die dreizählig-symmetrischen Röntgenstrahlenaufnahmen an regulären Kristallen. Ann. d. Phys. **42**, 1592, 1913.

M. v. Laue u. **J. St. van der Lingen,** Experimentelle Untersuchungen über den Debyeeffekt. Phys. Zeitschr. **15**, 75—77, 1914.

F. A. Lindemann, Atomic models and X-ray spectra. Nat. **92**, 500—501, 1914.

F. A. Lindemann, Atomic models and X-ray spectra. Nat. **92**, 631, 1914.

O. Lodge, Atomic models and X-ray spectra. Nat. **92**, 609, 1914.

H. G. J. Moseley, The high-frequency spectra of the elements. Phil. Mag. **26**, 1024—1034, 1913.

H. Moseley, Atomic models and X-ray spectra. Nat. **92**, 554, 1914.

J. W. Nicholson, Atomic models and X-ray spectra. Nat. **92**, 583—584, 1914.

J. W. Nicholson, Atomic models and X-ray spectra. Nat. **92**, 630, 1914.

S. Nishikawa and **S. Ono,** Transmission of X-rays through fibrous, lamellar and granular substances. Proc. Tōk. Math. Phys. Soc. **7**, 131—138, 1913.

L. S. Ornstein, Zur Optik der Raumgitter. Phys. Zeitschr. **14**, 1229 bis 1231, 1913.

E. A. Owen, G. G. Blake, X-rays and metallic crystals. Nat. **92**, 686—687, 1914.

H. Richardson, Analysis of the γ-rays from the uranium products. Phil. Mag. **27**, 252—256, 1914.

E. Rutherford and **H. Richardson,** Analysis of the γ-rays of the thorium and actinium products. Phil. Mag. **26**, 937—948, 1913.

A. S. Russell and **J. Chadwick,** The γ-rays of polonium, radium and radioactinium. Phil. Mag. **27**, 112—125, 1914.

E. Schrödinger, Über die Schärfe der mit Röntgenstrahlen erzeugten Interferenzbilder. Phys. Zeitschr. **15**, 79—86, 1914.

E. Wagner, Experimenteller Beitrag zur Interferenz der Röntgenstrahlen, nach Versuchen gemeinsam mit R. Glocker. Phys. Zeitschr. **14**, 1232 bis 1237, 1913.

H. A. Wilson, The distribution of scattered Röntgen radiation. Phil. Mag. **27**, 383—385, 1914.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

H. S. Allen, Atomic models and X-ray spectra. Nat. **92**, 630—631, 1914.

G. Le Bas, The theory of molecular volumes. Part I. Phil. Mag. **27**, 344—356, 1914.

M. Le Blanc, Der experimentelle Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei Gasreaktionen. Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 511 bis 512, 1913.

N. Bohr, Atomic models and X-ray spectra. Nat. **92**, 553—554, 1914.

A. van der Broek, Intra-atomic charge. Nat. **92**, 372—373, 1913.

A. van der Broek, Intra-atomic charge and the structure of the atom. Nat. **92**, 476—478, 1913.

A. Byk, Zur Theorie der elektrischen und chemischen Atomkräfte. Ann. d. Phys. **42**, 1417—1453, 1913.

N. Campbell, The structure of the atom. Nat. **92**, 586—587, 1914.

H. Collins, The constitution and structure of the chemical elements. Chem. News **108**, 235—236, 1913; **109**, 26—28, 1914.

L. Décombe, Sur la viscosité de l'atome. Journ. de phys. **3**, 869—881, 1913.

N. Dhar, Eigenschaften der Elemente und das periodische System. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 911—913, 1913.

R. G. Durrant, Specific heats and the periodic law. — An analogy from sound. Nat. **92**, 686, 1914.

K. G. Falk and **J. M. Nelson,** The electron conception of valence. V. Polar and non-polar valence. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 209—214, 1914.

H. S. Fry, Interpretation of some stereochemical problems in terms of the electronic conception of positive and negative valences. I. Anomalous behaviour of certain derivatives of benzene. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 248—262, 1914.

H. S. Fry, Positive and negative hydrogen, the electronic formula of benzene and the nascent state. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 262—272, 1914.

P. de Heen, La théorie électronique et la notion de la valence. Bull. de Belg. **1913**, 667—679.

P. de Heen, Démonstration expérimentale de la variabilité de la molecule et de l'atome. Bull. de Belg. **1913**, 680—694.

G. v. Hevesy, Diffusion und Valenz der Radioelemente. Phys. Zeitschr. **14**, 1202—1209, 1913.

H. Lewkowitsch, Specific heats and the periodic law. Nat. **92**, 661, 1914.

F. A. Lindemann, Atomic models and X-ray spectra. Nat. **92**, 500—501, 631, 1914.

O. Lodge, Atomic models and X-ray spectra. Nat. **92**, 609, 1914.

F. H. Loring, Some curious atomic weight relations. (A supplementary note.) Chem. News **108**, 247, 1913.

H. Moseley, Atomic models and X-ray spectra. Nat. **92**, 554, 1914.

J. M. Nelson, H. T. Beans and **K. G. Falk,** The electron conception of valence. IV. The classification of chemical reactions. Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1810—1821, 1913.

J. W. Nicholson, Atomic models and X-ray spectra. Nat. **92**, 583—584, 630, 1913.

W. Peddie, On the structure of the atom. Phil. Mag. **27**, 257—268, 1914.

P. C. Rây, The place of mercury in the periodic system. Chem. News **109**, 85, 1914.

A. Reis, Über die Bedeutung der Eigenfrequenzen in der Chemie. Die Naturwiss. **2**, 204—210, 1914.

E. Rutherford, The structure of the atom. Nat. **92**, 423, 1913.

F. Sanford, Atomic ionization and atomic charges. Science **38**, 741—742, 1913.

F. Soddy, Intra-atomic charge. Nat. **92**, 399—400, 1913.

F. Soddy, The structure of the atom. Nat. **92**, 452, 1913.

J. Stark u. **P. Lipp,** Einfluß der innermolekularen Relativbewegung aut die Intensität der Absorption und Fluoreszenz von Valenzelektronen. Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 36—50, 1913.

J. Stark, Folgerungen aus einer Valenzhypothese. IV. Innermolekulare Schwingungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 51—60, 1913.

J. Stark, Ultraviolette Emissionsbanden des ein-, zwei- und dreiatomigen Sauerstoffmoleküls. Ann. d. Phys. **43**, 319—336, 1914.

The Svedberg, Über den Nachweis der dynamischen Natur des chemischen Gleichgewichts. Arkiv f. Mat., Astron. och Fys. **8**, Nr. 36, 1913.

J. J. Thomson, Structure of the atom. Phil. Mag. **26**, 1044, 1913.

G. Timofejew, Piezochemische Studien. XII. Der Einfluß des Druckes auf die Affinität. III. Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 113—128, 1913.

S. de Ugarte y Greaves, Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. 43 S. Diss. Münster 1913.

H. Wilde, On some new multiple relations of the atomic weights of elementary substances; and on the classification and transformations of neon and helium. Mem. Manchester Soc. **57**, Nr. 12, 1913.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

H. B. Baker, R. J. Strutt, Active nitrogen. Nat. **92**, 659, 1914.

F. Fischer, Zur Frage der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von A. Koenig und E. Elöd.) Chem. Ber. **46**, 4103, 1913.

A. Koenig u. **E. Elöd,** Zur Frage der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen. Chem. Ber. **46**, 2998—3008, 1913.

A. Koenig u. **E. Elöd,** Zur Frage der Stickstoffoxydation bei elektrischen Entladungen. II: Über die Aktivierung von Stickstoff und Sauerstoff im Gleichstrom-Lichtbogen. Chem. Ber. **47**, 516—522, 1914.

V. Kohlschütter u. **A. Frumkin,** Zur Kenntnis der Formen des Phosphors. I. Über die Umwandlung von Phosphordampf in der Glimmentladung. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 110—123, 1914.

F. Lori, L'elettrochimica nei gas. Atti Ass. elettrot. ital. **17**, 1105—1111, 1913.

R. J. Strutt, Note on the colour of zircons and its radioactive origin. Proc. Roy. Soc. **89**, 405—407, 1913.

R. J. Strutt, Attempts to observe the production of neon or helium by electric discharge. Proc. Roy. Soc. **89**, 499—506, 1914.

E. Tiede u. **E. Domke,** Zur Frage des aktiven Stickstoffs. Chem. Ber. **46**, 4095—4103, 1913.

H. von Wartenberg u. **L. Mair,** Über Ozonbildung bei verschiedenen Drucken. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 879—881, 1913.

E. Wertheimer, Über den Einfluß der Glimmentladung auf den Voltaeffekt. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1333—1347, 1913.

E. Wourtzel, Sur la décomposition de l'hydrogène sulfuré par le rayonnement de l'émanation. C. R. **157**, 929—931, 1913.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

F. Fischer u. **O. Prziza,** Über die elektrolytische Reduktion von unter Druck gelöstem Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. Chem. Ber. **47**, 256 bis 260, 1914.

G. Grube, Anodic and cathodic retardation phenomena and their bearing upon the theory of passivity. Chem. News **108**, 259—261, 271—273, 283—284, 1913.

D. Reichinstein, Zusammenhang zwischen elektrolytischen und rein chemischen Vorgängen. II. Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 914—920, 1913.

B. P. Richardson, Elektroanalytische Studien. Zeitschr. f. anorg. Chem. **84**, 277—318, 1913.

E. P. Schoch, The mechanism of anodic reactions and the behaviour of iron and nickel anodes. A contribution to the general discussion on „The passivity of metals“ held before the Faraday Society. Chem. News **109**, 75—76, 87—88. 1914.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

W. Bachmann, Über das latente photographische Bild und seine Theorie. Die Naturw. **1**, 1227—1229, 1913.

M. Bodenstein u. **W. Dux,** Photochemische Kinetik des Chlorknallgases. Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 297—328, 1913.

M. Bodenstein, Eine Theorie der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeiten. Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 329—397, 1913.

M. Boll et **V. Henri,** Non-influence de l'oxygène sur certaines réactions photochimiques. C. R. **158**, 32—34, 1914.

L. Bruner, Nochmals zur Frage: Wellenlänge und Reaktionsgeschwindigkeit. (Antwort von Herrn Plotnikow.) Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 885—886, 1913.

G. Ciamician e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. VII. Mem. di Bol. **9**, 165—219, 1911 12.

G. Ciamician u. **P. Silber,** Chemische Lichtwirkungen. XXVIII. Autooxydationen. VI. Chem. Ber. **46**, 3894—3899, 1913.

G. Ciamician e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. Lincei Rend. **22**, 469-473, 1913.

H. V. Gill, The effect of low potential current on photographic plates. Dublin Proc. **14**, 74—78, 1914.

O. Hauser u. **H. Herzfeld,** Zirkonhypophosphit, ein lichtempfindliches Zirkonsalz. Zeitschr. f. anorg. Chem. **84**, 92—94, 1912.

M. Kimura, On the corrosion of metals covered with a thin layer of water or alcohols and subjected to the action of ultra-violet rays. Mem. Kyoto Univ. **5**, 253—260, 1913.

E. E. K. Mees, The physical chemistry of photographic development. Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1727—1732, 1913.

M. Padoa e **B. Foresti,** I coefficienti di temperatura delle trasformazioni fototropiche. Lincei Rend. **22**, 576—579, 1913.

J. Pougnet, E. Segol et **J. Segol,** Variation de la force électromotrice d'un élément Weston sous l'influence de la lumière ultraviolette. C. R. **157**, 1522—1525, 1913.

F. Weigert u. **O. Krüger,** Über umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System. β-Methylanthracen und Dimethyldianthracen. Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 579—622, 1913.

F. Weigert u. **O. Krüger,** Berichtigung zu der Mitteilung: „Über die Polymerisation des β-Methylanthracens." Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 383, 1914.

Ch. Winter u. **H. Oxholt-Howe,** Über die optische Sensibilisierung. II. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 89—104, 1913.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

A. van der Broek, Intra-atomic charge. Nat. **92**, 372—373, 1913.

V. F. Hess, Über Neuerungen und Erfahrungen an den Radiummessungen nach der γ-Strahlenmethode. Phys. Zeitschr. **14**, 1135—1141, 1913.

G. v. Hevesy, Diffusion und Valenz der Radioelemente. Phys. Zeitschr. **14**, 1202—1209, 1913.

E. Marsden and **A. B. Wood,** A method for the determination of the molecular weights of the radioactive emanations with application to actinium emanation. Phil. Mag. **26**, 948—952, 1913.

E. Rutherford, The British radium standard. Nat. **92**, 402—403, 1913.

F. Soddy, Intra-atomic charge. Nat. **92**, 399—400, 1913.

F. Soddy, The chemistry of radioelements. Part 2. The radioelements and the periodic law. London, Longmans, 1914.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

O. v. Baeyer, Bericht über die magnetischen Spektren der β-Strahlen der radioaktiven Elemente. Jahrb. d. Rad. u. El. **11**, 66—84, 1914.

J. Danysz, Die β-Strahlen von *RaB, C, D, E.* Le Rad. **10**, 4—6, 1913.

J. Danysz, Sur les rayons β de la famille du radium. Journ. de phys. **3**, 949—961, 1913.

H. Richardson, Analysis of the γ-rays from the uranium products. Phil. Mag. **27**, 252—256, 1914.

A. S. Russell and **J. Chadwick,** The γ rays of polonium, radium and radioactinium. Phil. Mag. **27**, 112–125, 1914.

E. Rutherford and **H. Richardson,** Analysis of the γ-rays of the thorium and actinium products. Phil. Mag. **26**, 937—948, 1913.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

G. N. Antonoff, L'uranium Y et la place qu'il occupe dans la série de l'uranium. Bull. Petersburg **1913**, 875—876.

G. N. Antonoff, On the existence of uranium Y. Phil. Mag. **26**, 1058, 1913.

H. N. Mc Coy u. E. D. Leman, Über die Zerfallskonstante von Aktinium X. Phys. Zeitschr. **14**, 1280—1282, 1913.

L. Flamm u. **H. Mache,** Über die quantitative Messung der Radiumemanation im Schutzringplattenkondensator. III. Wien. Ber. **122**, 1539 bis 1551, 1913.

A. Fleck, The relation of uranous salts to thorium. Journ. Chem. Soc. **105**, 217—251, 1914.

T. Godlewski, Über die Lösungen der radioaktiven Produkte. Le Rad. **10**, 250—264, 1913.

J. Joly, J. R. Cotter, The end-product of thorium. A suggestion. Nat. **92**, 632, 661, 1914.

M. Kofler, Über die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten. Wien. Ber. **122**, 1461—1472, 1913.

M. Kofler, Löslichkeit der *Ra*-Emanation in wässerigen Salzlösungen. Wien. Ber. **122**, 1473—1479, 1913.

E. Marsden and **A. B. Wood,** A method for determination of the molecular weights of the radioactive emanations with application to actinium emanation. Phil. Mag. **26**, 948—952, 1913.

St. Meyer, Bemerkungen über die Löslichkeit von Radiumemanation und anderen Gasen in Flüssigkeiten. Wien. Ber. **122**, 1281—1294, 1913.

E. Ramstedt, Sur la solubilité du dépôt actif du radium. Medd. K. Wet. Nobelinst. 2, Nr. **31**, 1913.

F. Soddy, The existence of uranium Y. Phil. Mag. **27**, 215—221, 1914.

Ch. Staehling, Sur une prétendue séparation du radium D d'avec le plomb dans le plomb actif au moyen de la réaction de Grignard. C. R. **157**, 1430—1432, 1913.

R. Thaller, Bestimmung der Konstante von *RaD*. Wien. Anz. **1914**, 5—6.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

V. F. Hess, Über das Verhalten der durchdringenden Strahlung in Höhen von 1000 bis 4000 m. Wien. Ber. **122**, 1481—1486, 1913.

D. Isitani, Radioactivity of the carbonated springs of Mt. Iduna, Sinano. Proc. Tôk. Math.-Phys. Soc. **7**, 150–156, 1913.

S. Satô, On the amount of radioactive products in the atmosphere. Sc. Rep. Tôh. Univ. **2**, 171—174, 1913.

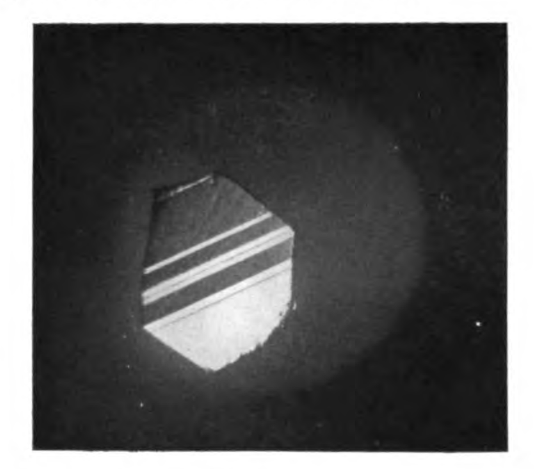


Fig. 11.

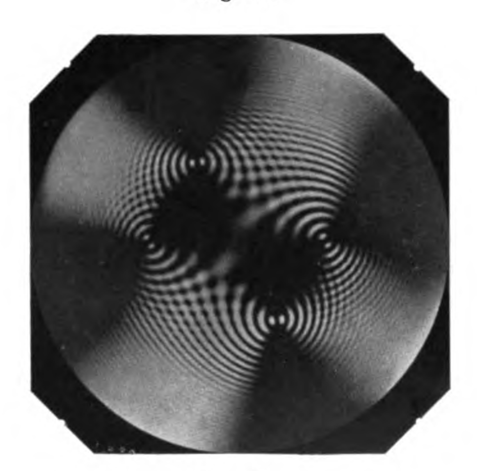


Fig. 12.



Fig. 14.

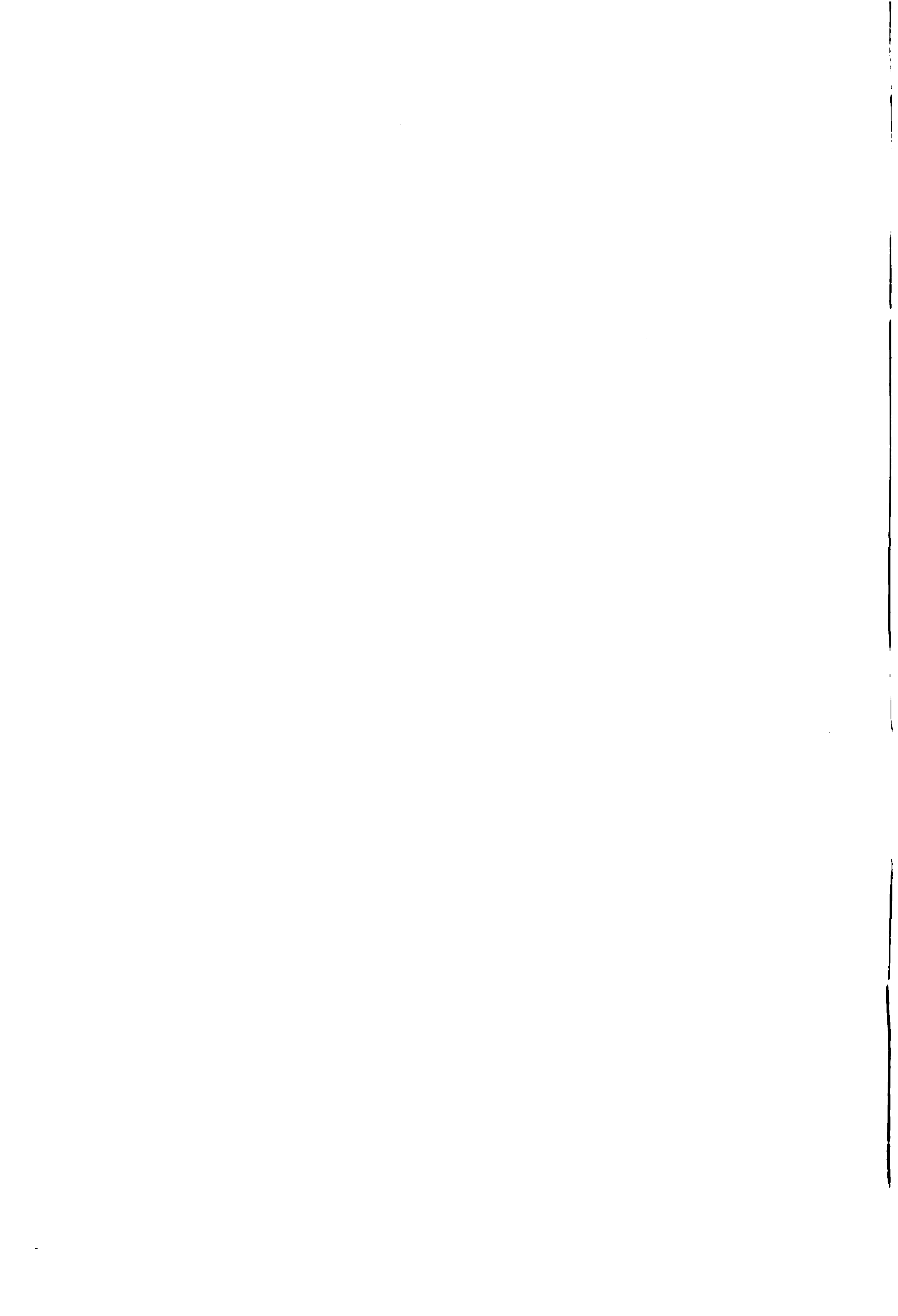


Fig. 21a.



Fig. 21b.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.





Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

11. Band. Jahr 1914. Heft 3.

Originalabhandlungen.

Die elektronentheoretische Begründung der Elektrodynamik bewegter Körper.

Zu dem gleichnamigen Aufsatze von Jun Ishiwara.

Von **Max Born**.

Einleitung.

Herr Ishiwara hat die von mir aus dem Nachlasse Minkowskis herausgegebene Arbeit „Eine Ableitung der Grundgleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern vom Standpunkt der Elektronentheorie“ [1]) einer Kritik [2]) unterzogen; er behauptet, daß die von mir entwickelten Gleichungen nicht vollkommen mit den ursprünglich von Minkowski abgeleiteten übereinstimmen und teilt eine andere Ableitung der Grundgleichungen mit.

Da aus den Ausführungen des Herrn Ishiwara sofort hervorgeht, daß er die Idee Minkowskis, deren Ausarbeitung mir zufiel, mißverstanden hat und daß seine Resultate, wo sie von den meinen abweichen, unrichtig sind, so würde es sich erübrigen, auf diese Frage der Relativitätstheorie (die heute bereits nicht mehr im Vordergrunde des physikalischen Interesses steht) zurückzukommen, wenn nicht durch Herrn Ishiwaras Worte der Anschein erweckt würde, daß ich den Gedanken Minkowskis nicht in seinem Sinne ausgeführt hätte. Es sei mir daher erlaubt, diesen Vorwurf dadurch zu entkräften, daß ich den Grundgedanken jener Arbeit aus dem Nachlasse Minkowskis hier nochmals zur Darstellung bringe [3]). Nur auf diese Weise kann ich meine Gegenkritik der Arbeit des Herrn Ishiwara rechtfertigen.

---

1) Mathem. Ann. **68**, Heft 4, S. 526.

2) Dieses Jahrbuch **11**, 167, 1914.

3) Da diese Arbeit in einer mathematischen Zeitschrift erschienen ist, ist ihr Text für den physikalischen Leser vielleicht zu knapp ausgefallen. Ich behalte mir vor, a. a. O. eine ausführliche Darstellung dieser Theorie zu geben.

§ 1. Minkowskis Begründung.

H. A. Lorentz hat das Problem gestellt, aus den Gesetzen der Elektronen die elektrodynamischen Eigenschaften der Materie abzuleiten. Natürlich ist das ohne weitere Zusatzhypothesen, die sich auf die Wechselwirkung von Elektronen und Materie beziehen, nicht möglich. Um z. B. die elektrische Leitfähigkeit der Metalle zu erklären, nimmt Lorentz an, daß sich freie Elektronen zwischen den Metallmolekülen bewegen können; die Wechselwirkung zwischen beiden, die „Zusammenstöße“, bewirken die Materialeigenschaft des „Widerstandes“. Ganz analog werden die dielektrischen und magnetischen Eigenschaften der Körper durch Annahme gebundener, nur wenig gegen die Körpermoleküle beweglicher Elektronen erklärt; das spezielle Studium der Wechselwirkung zwischen diesen Elektronen und den Molekülen ist der Inhalt jener ausgedehnten Disziplinen, die als „Dispersionstheorie“ bzw. „Theorie des Dia- und Paramagnetismus“ bezeichnet werden.

Die Fragestellung Minkowskis betrifft nur einen kleinen Teil dieser „Elektronentheorie der Materie“, nämlich den formalen Ausdruck, in dem die Größen, welche die speziellen Eigenschaften der Materie charakterisieren (z. B. dielektrische Polarisation, Magnetisierung), für erregte Körper in die Grundgleichungen eingehen. Um diese Fragestellung zu präzisieren, schreiben wir zunächst die Gesetze für die freien Elektronen hin; es sei $\mathfrak{e}$ die elektrische, $\mathfrak{h}$ die magnetische Feldstärke, ϱ die Dichte und $\mathfrak{w}$ die Geschwindigkeit der elektrischen Ladung, dann sind diese Größen nach Lorentz miteinander verknüpft durch die Differentialgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &\operatorname{rot}\mathfrak{h} - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{e}}{\partial t} = \frac{1}{c}\varrho\mathfrak{w},\\ &\operatorname{div}\mathfrak{e} = \varrho,\\ &\operatorname{rot}\mathfrak{e} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{h}}{\partial t} = 0,\\ &\operatorname{div}\mathfrak{h} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Denken wir uns nun in der Materie jene verschiedenen Arten von Elektronen verteilt, so werden sowohl die Dichte der Ladung ϱ und des Konvektionsstroms $\varrho\mathfrak{w}$, als auch die Feldstärken $\mathfrak{e}$ und $\mathfrak{h}$ in äußerst komplizierter Weise von Ort und Zeit abhängen. In Erscheinung treten aber nur die räumlichen Mittelwerte dieser Größen über Bereiche, die zwar noch gegenüber meßbaren Dimensionen sehr klein sind, aber doch ungeheuer viele Moleküle und Elektronen enthalten. Wir denken uns zunächst einmal diese Mittelwerte ausgeführt, die wir durch Über-

streichen kennzeichnen; da man in bekannter Weise annehmen darf, daß Mittelwertbildung und die in den Gleichungen vorkommenden Differentiationen vertauschbar sind, so erhält man die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{rot}\overline{\mathfrak{h}} - \frac{1}{c}\frac{\partial\overline{\mathfrak{e}}}{\partial t} &= \frac{1}{c}\overline{\varrho\mathfrak{w}}, \\ \operatorname{div}\overline{\mathfrak{e}} &= \overline{\varrho}, \\ \operatorname{rot}\overline{\mathfrak{e}} + \frac{1}{c}\frac{\partial\overline{\mathfrak{h}}}{\partial t} &= 0, \\ \operatorname{div}\overline{\mathfrak{h}} &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Hier sind die Mittelwerte $\overline{\mathfrak{h}}$, $\overline{\mathfrak{e}}$, $\overline{\varrho}$, $\overline{\varrho\mathfrak{w}}$ als stetige Funktionen von Ort und Zeit anzusehen. Diese Gleichungen bilden den Ausgangspunkt von **Minkowskis** Betrachtung.

Die auf den rechten Seiten stehenden Größen $\overline{\varrho\mathfrak{w}}$, $\overline{\varrho}$ sind es, die den Zusammenhang zwischen Elektronen und Materie vermitteln. Offenbar werden sich diese Größen für freie und gebundene Elektronen ganz verschieden verhalten; denken wir uns die Mittelwerte additiv zerlegt in

$$\overline{\varrho} = \varrho_f + \varrho_g, \quad \overline{\varrho\mathfrak{w}} = (\varrho\mathfrak{w})_f + (\varrho\mathfrak{w})_g,$$

so werden die Beiträge der freien Elektronen ϱ_f, $(\varrho\mathfrak{w})_f$ die meßbare „wahre Ladung" und den Leitungsstrom darstellen; die Beiträge der gebundenen Elektronen ϱ_g, $(\varrho\mathfrak{w})_g$ aber müssen die dielektrischen und magnetischen Eigenschaften der Materie zum Ausdruck bringen. **Im folgenden sollen nur die Beiträge der Polarisations- und Magnetisierungselektronen genauer betrachtet werden.**

Das Problem ist dieses: Führen die Elektronen kleine Bewegungen um die Moleküle aus, so wird die Volumeinheit ein bestimmtes elektrisches und magnetisches Moment besitzen; in einem bewegten Körper werden wir diese Momente von einem mitbewegten Beobachter feststellen lassen, da es sich nur um die relativen Verschiebungen $\delta\mathfrak{r}$ und Geschwindigkeiten $\delta\mathfrak{w}$ der Elektronen gegen die Moleküle handelt. Seien

$$\mathfrak{P} = \Sigma Ne\,\delta\mathfrak{r}, \quad \mathfrak{M} = \frac{1}{2c}\Sigma Ne[\delta\mathfrak{r}, \delta\mathfrak{w}]$$

die vom mitbewegten Beobachter gemessenen elektrischen und magnetischen Momente. Dann ist die Frage: wie hängen die Mittelwerte ϱ_g, $(\varrho\mathfrak{w})_g$ bei bewegten Körpern mit den Momenten $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{M}$ zusammen?

Für ruhende Körper ist diese Frage durch einfache geometrische Betrachtungen zu beantworten; wenn sich diese auch auf bewegte

Körper übertragen lassen [1]), so hat Minkowski erkannt, daß dieser Zusammenhang zwischen ϱ_g, $(\varrho\,\mathfrak{w})_g$ und $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{M}$ in ganz formaler Weise zu gewinnen ist, ohne daß man spezielle Annahmen über die Elektronenbewegung (z. B. Rotationen der Magnetisierungselektronen) machen muß.

Zu diesem Zwecke denken wir uns die räumliche Mittelwertbildung [wie in den Gleichungen (2)] bereits ausgeführt; dann werden die Mittelwerte der Ladungsdichte und der Geschwindigkeit der Elektronen ϱ_g, $\mathfrak{w}_g$ kontinuierliche Ortsfunktionen. Denken wir uns in ähnlicher Weise (durch Mittelbildung) die Bewegung der materiellen Moleküle dargestellt durch ein strömendes Kontinuum, so gelangen wir zu der Vorstellung, daß das Kontinuum „Materie" von dem Kontinuum „gebundene Elektrizität" vollkommen durchdrungen ist. Und ebenso, wie man etwa die Diffusion zweier gemischter Flüssigkeiten auf Grund der Kontinuumsvorstellung behandeln kann, kann man auch hier ohne Eingehen auf das atomistische Gefüge znm Ziele gelangen.

Wenn nämlich keine elektrische und magnetische Erregung da ist, werden die beiden Kontinua sich exakt, Punkt für Punkt, decken; die Bahnen entsprechender Punkte (d. h. atomistisch gesprochen die Bahn eines Molekülschwerpunktes und des Schwerpunktes der Elektronen des Moleküls) werden identisch sein. Tritt aber elektrische oder magnetische Polarisation auf, so werden die Kontinua sich ein wenig gegeneinander verschieben, die Bahnen entsprechender Punkte werden auseinander rücken.

Wir denken uns nun die Bewegung des Kontinuums Materie etwa durch Angabe des Geschwindigkeitsvektors $\mathfrak{w}$ als Funktion des Ortes gegeben; für verschwindende Erregung ist dann die Geschwindigkeit des Kontinuums „gebundene Elektrizität" $\mathfrak{w}_g$ mit $\mathfrak{w}$ identisch. Die wirklich vorhandene Polarisation, bei der $\mathfrak{w}_g$ von $\mathfrak{w}$ ein wenig verschieden ist, können wir uns kontinuierlich entstanden denken; d. h. wir führen einen Parameter ϑ ein und fassen $\mathfrak{w}_g$ als Funktion von ϑ auf, die für $\vartheta = 0$ in $\mathfrak{w}$, für $\vartheta = 1$ in ihren Endwert (den wir auch einfach mit $\mathfrak{w}_g$ bezeichnen) übergeht. In derselben Weise werden also auch ϱ_g, $(\varrho\,\mathfrak{w})_g$ Funktionen von ϑ.

Minkowski behauptet nun, daß, wenn man diese beiden Funktionen ϱ_g, $(\varrho\,\mathfrak{w})_g$ von ϑ in eine Potenzreihe nach ϑ entwickelt, die Glieder erster Ordnung in ϑ gerade die elektrische Polarisation, die Glieder zweiter Ordnung in ϑ die magnetische Erregung darstellen.

1) Für nichtmagnetisierbare Körper hat das Ph. Frank getan. Ann. d. Phys. (4) **27**, 1059, 1908.

Das ist auch sehr anschaulich: in erster Näherung beschreibt Elektrizität Bahnen, die aus denen der Materie durch kleine Verschiebungen hervorgehen; in zweiter Näherung winden sich diese Bahnen ein wenig um die der Materie, wodurch der Effekt der Magnetisierung entsteht.

In meiner Arbeit habe ich gezeigt, daß diese Behauptung Minkowskis zu Recht besteht. Man gelangt so in der Tat in ganz formaler Weise zu den Zusammenhängen zwischen ϱ_g, $(\varrho \mathfrak{w})_g$ und $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{M}$. Aber dadurch wird natürlich in keiner Weise eine genaue Untersuchung der Abhängigkeit der Polarisationen $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{M}$ von den wirkenden Feldern überflüssig gemacht; vielmehr erfordert diese Untersuchung selbstverständlich ein Eingehen auf die atomistische Struktur.

§ 2. Ishiwaras Begründung.

Was hat nun Herr Ishiwara aus diesem einfachen Gedankengange gemacht?

Da ich die geschilderte Auffassung von den beiden einander durchdringenden Strömungen als eine „Variation" der Bewegung der Materie bezeichnet habe, verwendet Herr Ishiwara das Variationszeichen δ in ausgiebiger Weise, wobei es wieder zum Vorschein kommt, welche Mystik dieses Symbol bei den der heutigen Mathematik ferner Stehenden umgibt.

In den Betrachtungen seines § 2, dessen Inhalt eben die „Variation" des „Viererstroms" sein soll, findet sich eine Bezugnahme auf die Geschwindigkeit der Materie ($\mathfrak{v}$) nur bei der Betrachtung des Leitungsstroms. Das Zeichen $\mathfrak{q}$ bedeutet die Geschwindigkeit der Elektrizität; es wird erstens zur Berechnung des Leitungsstromes $\mathfrak{S} = \Sigma N e \mathfrak{q}$ benutzt, kehrt dann zweitens wieder in den Gleichungen, die die „Variation" des Viererstromes ausdrücken. Wie diese Variation aufzufassen ist, habe ich allerdings nicht verstehen können; meiner Ansicht nach kann man doch nur von einer Variation einer Bewegung sprechen, wenn die Ausgangsbewegung (hier also die der Materie) als gegeben angesehen wird. Davon ist bei Herrn Ishiwara keine Rede. Auf diese Weise treten in seinen Gleichungen auch nicht die Geschwindigkeitskomponenten der Materie auf. Tatsächlich ist seine Rechnung nichts anderes, als eine Wiederholung der bekannten Lorentzschen Betrachtung für ruhende Körper, nur dadurch unverständlich gemacht, daß an Stelle der Lorentzschen Anschaulichkeit das unklar verwendete δ-Symbol tritt. Das Resultat des Herrn Ishiwara für die erste Variation des Viererstroms $P = \left(\left(\frac{\mathfrak{S}}{c}, i\varrho\right)\right)$ schreibt er in der Form:

$$\delta_0 \boldsymbol{P} = \mathbf{Div}\, \boldsymbol{G},$$

wo der Sechservektor G so definiert ist:

$$\boldsymbol{G} = \frac{1}{c} \Sigma Ne [\delta \boldsymbol{r}, \boldsymbol{q}];$$

dieser zerfällt in die zwei Bestandteile:

$$\boldsymbol{G} = ((\mathfrak{M}, i\, \mathfrak{P})),$$

wo

$$\mathfrak{P} = \Sigma Ne (\delta \mathfrak{r} - \mathfrak{q}\, \delta t),$$

$$\mathfrak{M} = \frac{1}{c} \Sigma Ne [\delta \mathfrak{r}, \mathfrak{q}]$$

dielektrische Polarisation und Magnetisierung bedeuten sollen.

Was ist nur das $\mathfrak{q}$, das hierin auftritt? Ist es dieselbe Geschwindigkeit, die im Leitungsstrom $\mathfrak{S} = \Sigma Ne \mathfrak{q}$ vorkommt? Dann könnte ja kein ruhender Körper magnetisch sein, wenn er nicht von einem Leitungsstrom durchflossen wäre! Oder ist es die Geschwindigkeit der Materie? Dann würde ein Körper nur dann magnetisch sein, wenn er sich als Ganzes bewegt. Oder ist es die Relativgeschwindigkeit der Elektronen gegen die Moleküle? Dieses mag wohl die Meinung des Herrn Ishiwara sein; aber die Verrückung des Elektrons gegen das Molekül heißt bei ihm $\delta \mathfrak{r}$ und die relative Geschwindigkeit daher $\delta \frac{d\mathfrak{r}}{dt}$, das von $\mathfrak{q}$ durchaus unterschieden wird.

Es ist mir daher unmöglich, zu verstehen, wie der Ausdruck

$$\mathfrak{M} = \frac{1}{c} \Sigma Ne [\delta \mathfrak{r}, \mathfrak{q}]$$

die Magnetisierung bedeuten soll[1]).

Der richtige Ausdruck für die Magnetisierung enthält natürlich das Vektorprodukt von relativer Verschiebung und relativer Geschwindigkeit der Elektronen gegen die Moleküle, hat also in Ishiwaras Ausdrucksweise die Form

$$\mathfrak{M} = \frac{1}{2c} \Sigma Ne \left[\delta \mathfrak{r}, \delta\left(\frac{d\mathfrak{r}}{dt}\right)\right].$$

Dieser Ausdruck enthält die „Variation“ $\delta \mathfrak{r}$ quadratisch; allein dieser ohne Rechnung evidente Umstand hätte Herrn Ishiwara lehren müssen, daß es zur Ableitung des Magnetismus nicht genügt, die „erste Variation“ der Strömung zu berechnen.

1) Daß sich der Ausdruck für $\mathfrak{M}$ bei Ishiwara vor dem richtigen (vgl. etwa Abraham, Elektromagnetische Theorie der Strahlung, 2. Aufl., Leipzig 1908, S. 248) durch das Fehlen des Faktor $1/2$ unterscheidet, will ich nicht weiter untersuchen.

In der Tat habe ich die Entwicklung des Konvektionsstroms bis zu Gliedern zweiter Ordnung (in dem Parameter ϑ) getrieben; dadurch erhalte ich auch genau den richtigen Ausdruck für die Magnetisierung. Aber diese selbstverständliche Erkenntnis hat natürlich bereits Minkowski besessen; hätte Herr Ishiwara die Einführung zu meiner Arbeit beachtet, so hätte er nämlich folgende Worte gefunden: „Minkowski behauptete damals, daß der von Lorentz eingeschlagene Weg, die Mittelwerte der von den Elektronen herrührenden Effekte zu berechnen, mathematisch äquivalent sei einer Reihenentwicklung nach einem Parameter, der die mittlere Verschiebung der Elektronen aus ihren Ruhelagen im Innern der Materie mißt. Einige Tage später teilte er mir mit, daß das Glied erster Ordnung in dieser Reihe in der Tat als dielektrische Polarisation gedeutet werden könne; seiner Überzeugung nach müsse das Glied zweiter Ordnung die Magnetisierung darstellen". Ich habe nichts getan, als diese Behauptung Minkowskis durch Rechnung erhärtet. Wenn Herr Ishiwara trotzdem glaubt, mit den Gliedern erster Ordnung auch die Magnetisierung zu umfassen und mir den Vorwurf unnötiger Komplikation macht, so hat er selbst das Wesen des magnetischen Moments als quadratischen Ausdruckes (Produkt von Relativverschiebung und Relativgeschwindigkeit) nicht erkannt und schreibt einen solchen groben Irrtum auch Minkowski zu gegen mein eben zitiertes ausdrückliches Zeugnis!

§ 3. Schluß.

Auf die weiteren Ausführungen Herrn Ishiwaras einzugehen, kann ich wohl mit Fug verzichten. Seine Darstellungsweise garantiert weder die Invarianz der Gleichungen gegen Lorentz-Transformationen, noch enthält sie irgendeinen Fortschritt. Der Schluß, der von der „elektrischen Wirkungsgröße" handelt, knüpft an eine andere Arbeit von Ishiwara[1]) an, in der ein ebenso zügelloser Gebrauch des Variationszeichens δ gemacht wird; auch hier sehe ich keine Möglichkeit, den „Variationen" einen mathematischen Sinn zu unterlegen.

Der Ehrfurcht erregende Gebrauch hoher mathematischer Symbole kann dort, wo er sinnlos auftritt, nur irre führen und ist daher zu bekämpfen.

1) Ann. d. Phys. (4), **42**, 986, 1913.

(Eingegangen 23. Juni 1914.)

Berichte.

Die Interferenzerscheinungen an Röntgenstrahlen, hervorgerufen durch das Raumgitter der Kristalle*).

Von **M. v. Laue.**

Mit 7 Figuren.

Einleitung.

Seit über 60 Jahren hat die Kristallographie die Theorie ausgebildet, daß der wesentliche Unterschied zwischen dem kristallinischen und dem amorph-festen Zustand darin besteht, daß im ersteren die Atome oder die Molekeln nach Raumgittern angeordnet sind. Diese Theorie stützte sich zunächst auf die bekannten Rationalitätseigenschaften der Kristallflächen. Aber an eine unmittelbare Prüfung, etwa unter dem Mikroskop, war nicht zu denken, solange für alle elektromagnetischen Schwingungen, die zur Verfügung standen, die kleinste Wellenlänge von derselben Größenordnung (10^{-5} cm) wie beim sichtbaren Licht war. Denn wenn auch die Konstanten der Raumgitter der Kristalle bisher in keinem Falle eindeutig festgestellt waren, so ging doch so viel aus ihrer Dichte, ihrem Molekulargewicht und aus der Zahl der Atome im Grammatom hervor, daß ihre Größenordnung 10^{-8} cm ist (vgl. Nr. 14). Für sichtbares Licht und alle langwelligere Strahlung sind die Kristalle unter diesen Umständen Kontinua.

Das änderte sich erst, als man in den Röntgenstrahlen eine sehr viel kurzwelligere Strahlung kennen lernte. Die Beugungsmessungen von Haga und Wind, Walter und Pohl[1]), sowie Schätzungen der Wellenlänge aus der Art ihrer Entstehung führten auf die Größenordnung 10^{-9} cm.[2]) Für derartige Wellen wären aber Gitter mit Konstanten von der Größenordnung 10^{-8} cm gerade geeignet; daß man es bei den Kristallen statt mit einfach periodischen Gittern (wie in der Optik) mit dreifach periodischen Raumgittern zu tun hat, muß die Gittererscheinungen zwar wesentlich beeinflussen, kann aber ihr Auftreten nicht verhindern.

---

*) Aus der Festschrift der Dozenten der Universität Zürich. 1914.

Dies waren die Überlegungen, die seinerzeit (April 1912) zu den Versuchen von Friedrich und Knipping führten[3]), bei welchen ein Röntgenstrahlbündel durch einen Kristall hindurch gesandt wurde; auf einer dahinter aufgestellten photographischen Platte wurden die Gitterspektren aufgefangen. Das Ergebnis dieser Versuche war ein unerwartet schönes und einfaches. Eine große Zahl weiterer Forschungen hat sich daran angeschlossen, so daß schon heute, zwei Jahre nach dem ersten Versuch dieser Art, eine reiche Fülle von Ergebnissen vorliegt. Unseren Bericht darüber möchten wir mit einer Entwicklung der Theorie beginnen, da sich diese bisher durchweg als leitender und ordnender Gesichtspunkt bewährt hat.

I. Die Lage der Interferenzmaxima.

1. Allgemeine Theorie. Den Ort des „Mittelpunktes" eines Atomes im Raumgitter bestimmen wir durch die rechtwinkligen Koordinaten x, y, z, deren Achsenkreuz beliebig gerichtet ist und seinen Anfang im Mittelpunkt eines beliebigen Atoms im durchstrahlten Teil eines Raumgitters hat. Das Raumgitter mag dem allgemeinsten, d. h. dem triklinen Typus angehören, bei welchem die Kanten des Elementarparallelepipedes — dargestellt durch die drei Vektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ — beliebige Längen und Richtungen haben. Die Koordinaten der Mittelpunkte der Atome oder, wie wir kurz sagen wollen, der Atome selbst, sind dann durch drei positive oder negative, das Atom numerierende ganze Zahlen m_1, m_2, m_3 (einschließlich der Null) bestimmt gemäß den Formeln

$$\begin{aligned} x &= m_1 \mathfrak{a}_{1x} + m_2 \mathfrak{a}_{2x} + m_3 \mathfrak{a}_{3x} \\ y &= m_1 \mathfrak{a}_{1y} + m_2 \mathfrak{a}_{2y} + m_3 \mathfrak{a}_{3y} \\ z &= m_1 \mathfrak{a}_{1z} + m_2 \mathfrak{a}_{2z} + m_3 \mathfrak{a}_{3z}. \end{aligned} \tag{1}$$

Die einfallende Strahlung wollen wir uns zunächst als ebene Welle und als reine Sinusschwingung denken. Dann wird jedes Atom Ausgangspunkt einer Kugelwelle, welche wir in großer Entfernung r von ihm durch

$$\Psi \frac{e^{-ikr}}{r} \qquad \left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right) \tag{2}$$

darstellen können. Die Funktion Ψ hängt möglicherweise von der Wellenlänge λ, den Richtungskosinus α_0, β_0, γ_0 des einfallenden Strahls und den Richtungskosinus α, β, γ des Fahrstrahls vom Atom zu Aufpunkt, aber nicht mehr von r ab. Wären die Atome gegen die Wellenlänge der Röntgenstrahlen ebenso klein wie gegen die des Lichtes, so könnten

wir das Atom unabhängig von seinem Bau als einfachen Dipol betrachten und hätten Ψ, falls wir unter (2) eine Komponente des Hertzschen Vektors[4]) verstehen, konstant, oder wenn man lieber auf die beiden Feldstärken und die mit ihnen eng verbundene Intensität eingehen wollte, gleich einer einfachen Winkelfunktion zu setzen. Da aber der übliche Wert für die Durchmesser der Atome von der gleichen Größenordnung wie die Wellenlänge der Röntgenstrahlen ist, halten wir es für vorsichtiger, Ψ als unbestimmte Funktion beizubehalten. Wir wollen sogleich erwähnen, daß unseres Erachtens die Frage nach dieser Funktion zurzeit noch nicht vollständig beantwortet werden kann. (Vgl. Nr. 8).

Zum Ausdruck (2) ist nun aber noch ein Faktor

$$e^{-ik(x\alpha_0 + y\beta_0 + z\gamma_0)}$$

hinzuzufügen, wenn man bedenkt, daß die anregende Schwingung als ebene Welle in der Richtung α_0, β_0, γ_0 mit Lichtgeschwindigkeit fortschreitet. Über die Einzelheiten des Anregungsvorganges brauchen wir dabei keine weitere Voraussetzung zu machen, als daß er, wie wir es auch in der Optik gewohnt sind, bei allen Atomen des Kristalles gleich verläuft. Stets finden wir als Ergebnis der Überlagerung aller von den Atomen ausgehenden Wellen

$$\sum \Psi \frac{e^{-ik(r + x\alpha_0 + y\beta_0 + z\gamma_0)}}{r}. \tag{3}$$

Wir berechnen diese Summe nur für Aufpunkte, deren Abstand vom Kristall gegen alle Abmessungen des durchleuchteten Kristallstückes sehr groß ist, und benutzen die auch sonst in der Gittertheorie übliche Näherung[5]), indem wir für das r im Nenner den Betrag R des Radiusvektors vom Nullpunkt des Achsenkreuzes zum Aufpunkt setzen und der Richtungsfunktion Ψ den Wert geben, welcher dessen Richtung α, β, γ entspricht. Für das r im Exponenten setzen wir aber den Näherungswert

$$r = \mathrm{R} - (x\alpha + y\beta + z\gamma).$$

Denn wenngleich die zu R hinzugefügten Glieder so klein sind, daß sie im Nenner nichts Merkliches ausmachen, so sind sie doch, mit $k = 2\pi : \lambda$ multipliziert, mit 2π vergleichbar, müssen also im Exponenten der periodischen Exponentialfunktion durchaus berücksichtigt werden. Im Hinblick auf (1) geht nun die Summe (3) über in

$$\begin{aligned} &\Psi(\alpha, \beta) \frac{e^{-ik\mathrm{R}}}{\mathrm{R}} \sum e^{ik[x(\alpha - \alpha_0) + y(\beta - \beta_0) + z(\gamma - \gamma_0)]} \\ &= \Psi(\alpha, \beta) \frac{e^{-ik\mathrm{R}}}{\mathrm{R}} \sum_{m_1} \sum_{m_2} \sum_{m_3} e^{i(m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3)} \end{aligned} \tag{4}$$

wo zur Abkürzung

$$A_1 = k\Big(\mathfrak{a}_{1x}(\alpha - \alpha_0) + \mathfrak{a}_{1y}(\beta - \beta_0) + \mathfrak{a}_{1z}(\gamma - \gamma_0)\Big) \tag{5}$$

etc.

gesetzt ist. Macht man die für das Folgende unwesentliche Annahme, daß der durchstrahlte Teil des Kristalles ein Parallelepiped von den Kanten $2M_1\mathfrak{a}_1$, $2M_2\mathfrak{a}_2$, $2M_3\mathfrak{a}_3$ ist, so ist die Intensität dieser Schwingung, berechnet als der absolute Wert der komplexen Summe (4), gleich

$$I = \frac{|\Psi|^2}{R^2} \frac{\sin^2 M_1 A_1}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1} \cdot \frac{\sin^2 M_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_2} \cdot \frac{\sin^2 M_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3}. \tag{6}$$

Unabhängig von dieser Annahme gilt, daß eine merkliche Intensität nur dort zu erwarten ist, wo alle drei Sinusquotienten wenigstens annähernd Hauptmaxima besitzen, d. h. wo die Gleichungen

$$\begin{aligned} A_1 &= 2h_1\pi \ \text{ oder } \ \mathfrak{a}_{1x}(\alpha - \alpha_0) + \mathfrak{a}_{1y}(\beta - \beta_0) + \mathfrak{a}_{1z}(\gamma - \gamma_0) = h_1\lambda \\ A_2 &= 2h_2\pi \ \text{ oder } \ \mathfrak{a}_{2x}(\alpha - \alpha_0) + \mathfrak{a}_{2y}(\beta - \beta_0) + \mathfrak{a}_{2z}(\gamma - \gamma_0) = h_2\lambda \\ A_3 &= 2h_3\pi \ \text{ oder } \ \mathfrak{a}_{3x}(\alpha - \alpha_0) + \mathfrak{a}_{3y}(\beta - \beta_0) + \mathfrak{a}_{3z}(\gamma - \gamma_0) = h_3\lambda \end{aligned} \tag{7}$$

mit ganzzahligen h_1, h_2, h_3 erfüllt sind.

2. Allgemeine Folgerungen. Wir wollen die Gleichungen (7) umformen, indem wir in den Richtungen α_0, β_0, γ_0 und α, β, γ die Einheitsvektoren $\mathfrak{s}_0$ und $\mathfrak{s}$ einführen, deren Komponenten durch die entsprechende Richtungskosinus selbst gegeben sind. So erhalten wir aus (7)

$$(\mathfrak{a}_1, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h_1\lambda, \quad (\mathfrak{a}_2, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h_2\lambda, \quad (\mathfrak{a}_3, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h_3\lambda, \tag{8}$$

führen wir den Vektor $\mathfrak{h}$ durch die Definitionen

$$(\mathfrak{a}_1\mathfrak{h}) = h_1\lambda, \qquad (\mathfrak{a}_2\mathfrak{h}) = h_2\lambda, \qquad (\mathfrak{a}_3\mathfrak{h}) = h_3\lambda \tag{9}$$

ein, so folgt notwendig und eindeutig

$$\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \mathfrak{h}. \tag{10}$$

Da das skalare Produkt $(\mathfrak{a}_1\mathfrak{s}) = a_1\cos(\mathfrak{a}_1\mathfrak{s})$ ist (a_1 ist die Länge von $\mathfrak{a}_1$), so ist die erste der Gleichungen (8) für bestimmte Werte des Winkels zwischen den Vektoren $\mathfrak{a}_1$ und $\mathfrak{s}$, d. h. auf einer Schar von Kreiskegeln mit $\mathfrak{a}_1$ als Achse erfüllt. Entsprechendes gilt für die beiden anderen Gleichungen (8). Ein Interferenzmaximum ist also zu erwarten, wo diese drei Kegelscharen, von demselben Punkt als Spitze aus gezogen, eine Gerade gemeinsam haben. Bei gegebener Wellenlänge würde dies freilich nur ausnahmsweise mit der hinreichenden Genauigkeit zutreffen. Ließe man einfarbige Röntgenstrahlung in beliebiger Richtung den Kristall durchsetzen, so würde man in der großen Mehrzahl der Fälle überhaupt kein Interferenzmaximum bekommen.[6])

Enthält jedoch die einfallende Strahlung, wie das tatsächlich der Fall ist, alle Wellenlängen eines gewissen Spektralbereiches in stetiger Folge, so wird bei diesem Versuch in vielen Fällen eine passende Wellenlänge vorhanden sein; wir kommen darauf später (Nr. 5 und 6) zurück. Wir führen es als eine erste Bestätigung der Theorie an, daß man in der Tat in allen Interferenzaufnahmen die Interferenzpunkte nach Systemen durchbrochener Kegelschnitte anordnen kann. In manchen Fällen, z. B. bei der Durchstrahlung von Nickelsulfat längs einer zweizähligen Achse, drängt sich eine solche Anordnung dem Auge förmlich auf (vgl. Fig. 2).

Die Einteilung des Raumgitters in Elementarparallelepipede kann stets auf unendlich viele Weisen vorgenommen werden. Dem entspricht, daß man statt der drei Vektoren $\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3$ drei andere

$$\begin{aligned} \mathfrak{a}'_1 &= \alpha_1^{(1)}\mathfrak{a}_1 + \alpha_1^{(2)}\mathfrak{a}_2 + \alpha_1^{(3)}\mathfrak{a}_3 \\ \mathfrak{a}'_2 &= \alpha_2^{(1)}\mathfrak{a}_1 + \alpha_2^{(2)}\mathfrak{a}_2 + \alpha_2^{(3)}\mathfrak{a}_3 \\ \mathfrak{a}'_3 &= \alpha_3^{(1)}\mathfrak{a}_1 + \alpha_3^{(2)}\mathfrak{a}_2 + \alpha_3^{(3)}\mathfrak{a}_3 \end{aligned} \tag{11}$$

einführt; die Koeffizienten $\alpha_j^{(h)}$ sind ganzzahlig, ihre Determinante A hat den Wert 1, weil die Größe der Parallelepipede aus $\mathfrak{a}_1, \mathfrak{a}_2, \mathfrak{a}_3$ und $\mathfrak{a}'_1, \mathfrak{a}'_2, \mathfrak{a}'_3$ übereinstimmen muß, deren Verhältnis durch A bestimmt ist. Die Gleichberechtigung des gestrichenen Vektorensystems mit dem ungestrichenen zeigt sich auch an unseren Grundgleichungen; denn faßt man die drei Gleichungen (8) mit $\alpha_1^{(1)}, \alpha_1^{(2)}, \alpha_1^{(3)}$ zusammen, so erhält man nach (11)

$$(\mathfrak{a}'_1, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) = h'_1 \lambda \qquad h'_1 = \alpha_1^{(1)} h_1 + \alpha_1^{(2)} h_2 + \alpha_1^{(3)} h_3$$

und wenn man sie analog mit $\alpha_2^{(1)}, \alpha_2^{(2)}, \alpha_2^{(3)}$ oder $\alpha_3^{(1)}, \alpha_3^{(2)}, \alpha_3^{(3)}$ zusammenfaßt

$$\begin{aligned} (\mathfrak{a}'_2, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) &= h'_2 \lambda, \qquad h'_2 = \alpha_2^{(1)} h_1 + \alpha_2^{(2)} h_2 + \alpha_2^{(3)} h_3, \\ (\mathfrak{a}'_3, \mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0) &= h'_3 \lambda, \qquad h' = \alpha_3^{(1)} h_1 + \alpha_3^{(2)} h_2 + \alpha_3^{(3)} h_3. \end{aligned} \tag{12}$$

Die Auflösungen dieser Gleichungen nach den Zahlen h lauten wegen $A = 1$:

$$\begin{aligned} h_1 &= A_1^{(1)} h'_1 + A_2^{(1)} h'_2 + A_3^{(1)} h'_3 \\ h_2 &= A_1^{(2)} h'_1 + A_2^{(2)} h'_2 + A_3^{(2)} h'_3 \\ h_3 &= A_1^{(3)} h'_1 + A_2^{(3)} h'_2 + A_3^{(3)} h'_3 \end{aligned} \tag{13}$$

(die $A_m^{(n)}$ sind die Unterdeterminanten von A), sie haben wie diese Gleichungen selbst ganzzahlige Koeffizienten. Ist n der größte, ge-

meinsame, ganzzahlige Teiler der drei Zahlen h_1, h_2, h_3, so ist nach (12) n auch ein gemeinsamer Teiler der Zahlen h'_1, h'_2, h'_3, und zwar der größte, weil andernfalls nach (13) auch die drei Zahlen h einen noch größeren Teiler hätten. Die Zahl n behält somit beim Übergang vom ungestrichenen zum gestrichenen Vektorensystem ihre Bedeutung.

Ebenso, wie den drei Vektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ eine Art entsprach, die Interferenzpunkte zu Kegelschnitten zusammenzufassen, gibt es für

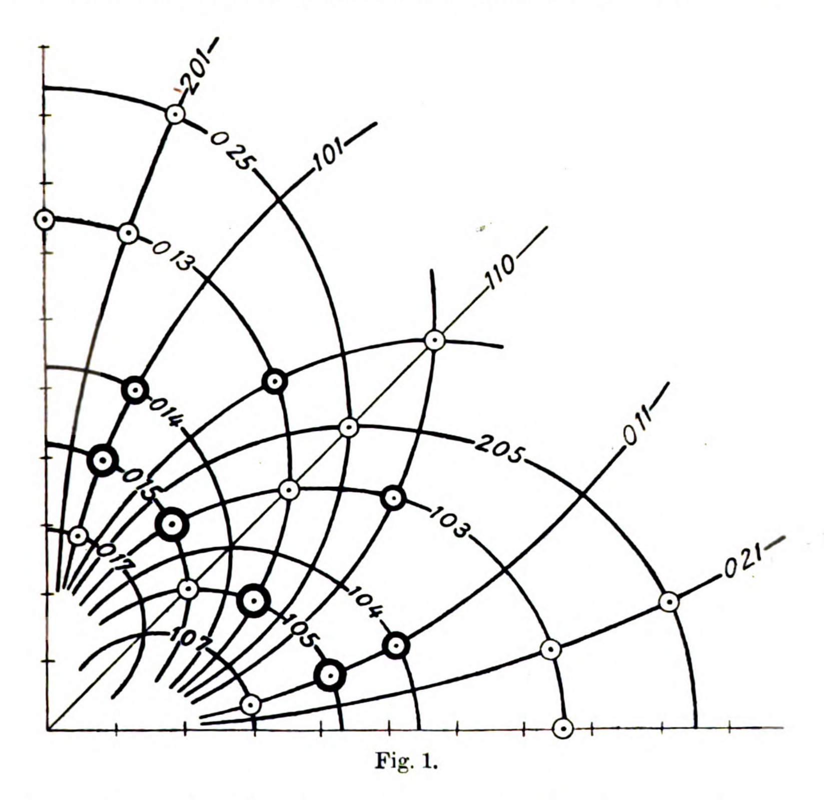


Fig. 1.

die Vektoren $\mathfrak{a}'_1$, $\mathfrak{a}'_2$, $\mathfrak{a}'_3$ eine andere derartige Zusammenfassung. Jeder der unendlich vielen Arten, das Raumgitter in Elementarparallelepipede einzuteilen, entspricht eine solche Zusammenfassung. In das vierzählige symmetrische Photogramm bei regulären Kristallen hat Herr Wulff derartige Kegelschnitte eingezeichnet (Fig. 1); die ihnen beigefügten Zahlen sind die Indizes derjenigen kristallographischen Richtung, bezogen auf die drei Würfelkanten, welche für den entsprechenden Kreiskegel die Achse ist.

3. Ewalds Konstruktion der gebeugten Strahlen.[7] Man kann die Richtungen, in welchen Interferenzmaxima („gebeugte Strahlen") aus dem Kristall austreten, leicht auf Grund der Gleichungen (9) und (10) durch Konstruktion finden. Wir ziehen dazu von einem beliebigen Ausgangspunkt O aus die drei Vektoren $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$, teilen die Gerade, auf welcher $\mathfrak{a}_1$ liegt, in Strecken von der Länge $1 : a_1$, und legen durch jeden Teilpunkt die zu ihr senkrechte Ebene. Entsprechend verfahren wir auf den Geraden von $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{a}_3$. Die so entstehenden drei Scharen äquidistanter paralleler Ebenen bilden das „reziproke" Raumgitter. Von dem Punkt O aus ziehen wir nun den Vektor $\overrightarrow{OS^0} = -\frac{\mathfrak{s}_0}{\lambda}$ und schlagen um seinen Endpunkt S^0 die Kugel mit dem Radius S^0O. Nach jedem Gitterpunkt S, welchen die Kugel trifft, ziehen wir einen Vektor $\overrightarrow{S^0S} = \frac{\mathfrak{s}}{\lambda}$; er gibt die Richtung eines möglichen Interferenzmaximums an. Beweis: Der Vektor

$$\overrightarrow{OS} = \frac{\mathfrak{h}}{\lambda} = \overrightarrow{OS^0} + \overrightarrow{S^0S} = \frac{\mathfrak{s} - \mathfrak{s}^0}{\lambda}$$

hat nach Konstruktion die Projektionen $\frac{h_1}{a_1}, \frac{h_2}{a_2}, \frac{h_3}{a_3}$, anderseits sind diese Projektionen gleich $\frac{(\mathfrak{a}_1 \mathfrak{h})}{\lambda a_1}, \frac{(\mathfrak{a}_2 \mathfrak{h})}{\lambda a_2}, \frac{(\mathfrak{a}_3 \mathfrak{h})}{\lambda a_3}$ nach den Richtungen von $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$, so daß die Grundgleichungen (9) erfüllt sind.

Das Elementarparallelepiped des reziproken Raumgitters hat zu Kanten die drei nach Gibbs[8]) zu $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ reziproken Vektoren

$$\mathfrak{b}_1 = \frac{[\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3]}{(\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)} \qquad \mathfrak{b}_2 = \frac{[\mathfrak{a}_3 \mathfrak{a}_2]}{(\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3 \mathfrak{a}_1)} \qquad \mathfrak{b}_3 = \frac{[\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2]}{(\mathfrak{a}_3 \mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2)}, \tag{13a}$$

welche entsprechend der beschriebenen Konstruktion den Forderungen genügen, daß

$$(\mathfrak{a}_j \mathfrak{b}_k) = \begin{matrix} 1, \text{ wenn } j = k \\ 0, \text{ wenn } j \lesseqgtr k \end{matrix}$$

ist.[9]) Da nach (9)

$$\frac{\mathfrak{h}}{\lambda} = h_1 \mathfrak{b}_1 + h_2 \mathfrak{b}_2 + h_3 \mathfrak{b}_3 \tag{13b}$$

ist, gehört $\mathfrak{h}$ stets zu den möglichen Achsenrichtungen des reziproken, aber gerade deswegen im allgemeinen nicht zu den möglichen Achsenrichtungen des ursprünglichen Raumgitters. Nur bei einem kubischen

Raumgitter, welches zu dem ihm reziproken ähnlich ist, findet eine Ausnahme von dieser Regel statt.

4. **Die scheinbare Spiegelung an den Netzebenen des Raumgitters.** Eine sehr einfache und wichtige Deutung der Grundformeln wird durch die Gleichung (10) nahegelegt. Nach ihr liegen die drei Vektoren $\mathfrak{s}$, $\mathfrak{h}$, $\mathfrak{s}_0$ in einer Ebene, und da $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{s}_0$ die gleiche Länge 1 haben, liegt der gebeugte Strahl $\mathfrak{s}$ so, als wäre er durch Spiegelung des einfallenden Strahles $\mathfrak{s}_0$ an der zu $\mathfrak{h}$ senkrechten Ebene

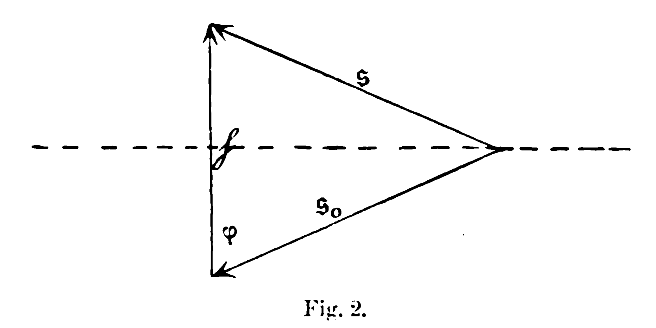


Fig. 2.

entstanden. (Fig. 2.) Wichtig ist, daß diese Ebene eine Netzebene des Raumgitters ist. Beweis: Nach (9) ist die Komponente von $\mathfrak{a}_1$ nach der Richtung von $\mathfrak{h}$

$$\mathfrak{a}_{1\mathfrak{h}} = \frac{h_1 \lambda}{|\mathfrak{h}|} \tag{14}$$

($|\mathfrak{h}|$ ist die Länge des Vektors $\mathfrak{h}$). Denkt man sich $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ und $\mathfrak{h}$ von einem gemeinsamen Ausgangspunkt O aus gezogen und projiziert man die drei ersteren Vektoren senkrecht auf $\mathfrak{h}$, so findet man danach auf der Geraden von $\mathfrak{h}$ die Strecken

$$\mathrm{O\,A}_1 = \frac{h_1 \lambda}{|\mathfrak{h}|}, \qquad \mathrm{O\,A}_2 = \frac{h_2 \lambda}{|\mathfrak{h}|}, \qquad \mathrm{O\,A}_3 = \frac{h_3 \lambda}{|\mathfrak{h}|}.$$

Nun verschieben wir die drei projizierenden Geraden sich selbst parallel, bis sie alle durch denselben Punkt H auf der Geraden von $\mathfrak{h}$ gehen. Sie liegen dann alle in der gleichen, zu $\mathfrak{h}$ senkrechten Ebene und schneiden die Geraden von $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$, $\mathfrak{a}_3$ in den Abständen

$$\frac{\mathrm{OH}}{\mathrm{OA}_1} a_1 = \frac{\mathrm{OH}\,|\mathfrak{h}|}{\lambda} \cdot \frac{a_1}{h_1}, \quad \frac{\mathrm{OH}}{\mathrm{OA}_2} a_2 = \frac{\mathrm{OH}\cdot|\mathfrak{h}|}{\lambda} \cdot \frac{a_2}{h_2}, \quad \frac{\mathrm{OH}}{\mathrm{OA}_3} a_3 = \frac{\mathrm{OH}\,|\mathfrak{h}|}{\lambda} \cdot \frac{a_3}{h_3}$$

von O. Da sich somit die Achsenabschnitte einer zu $\mathfrak{h}$ senkrechten

Ebene verhalten wie $\frac{a_1}{h_1} : \frac{a_2}{h_2} : \frac{a_3}{h_3}$, so sind gemäß der kristallographischen Definition der Flächenindizes deren Indizes die kleinsten ganzen Zahlen η_1, η_2, η_3, die im Verhältnis von $h_1 : h_2 : h_3$ zueinander stehen. Also: **Der durch die Ordnungszahlen h_1, h_2, h_3 bestimmte abgebeugte Strahl ist so gerichtet, als wäre er an der Netzebene gespiegelt, deren Indizes η_1, η_2, η_3 sich wie $h_1 : h_2 : h_3$ verhalten.**[10])

Außer dieser Richtungsbestimmung enthalten aber die Grundgleichungen noch eine Aussage über die Wellenlänge λ. Nach Fig. 2 ist zunächst, da $|\mathfrak{s}| = |\mathfrak{s}_0| = 1$, wenn wir unter φ den „Einfallswinkel“ (zwischen $\mathfrak{s}_0$ und $-\mathfrak{h}$) verstehen

$$|\mathfrak{h}| = 2 \cos \varphi. \tag{15}$$

Ferner ist nach (9), da $(\mathfrak{a}_1 \mathfrak{h}) = |\mathfrak{h}| \mathfrak{a}_{1\mathfrak{h}}$ usw. ist,

$$\lambda = |\mathfrak{h}| \frac{\mathfrak{a}_{1\mathfrak{h}}}{h_1} = |\mathfrak{h}| \frac{\mathfrak{a}_{1\mathfrak{h}}}{n \eta_1} = |\mathfrak{h}| \frac{\mathfrak{a}_{2\mathfrak{h}}}{n \eta_2} = |\mathfrak{h}| \frac{\mathfrak{a}_{3\mathfrak{h}}}{n \eta_3} \tag{16}$$

wo n wie in Nr. 2 den größten gemeinsamen Faktor von h_1, h_2, h_3 bezeichnet. Nun ist aber

$$\frac{\mathfrak{a}_{1\mathfrak{h}}}{\eta_1} = \frac{\mathfrak{a}_{2\mathfrak{h}}}{\eta_2} = \frac{\mathfrak{a}_{3\mathfrak{h}}}{\eta_3}$$

der senkrechte Abstand d zweier im Raumgitter benachbarter Netzebenen mit den Indizes η_1, η_2, η_3. Beweis: Beim Übergang vom System der Vektoren $\mathfrak{a}$ zu dem der $\mathfrak{a}'$ nach (11) bleibt der Wert von λ und nach Nr. 2 auch der von n unverändert. Nach (16) ist somit

$$\frac{\mathfrak{a}'_{1\mathfrak{h}}}{\eta'_1} = \frac{n\lambda}{|\mathfrak{h}|} = \frac{\mathfrak{a}_{1\mathfrak{h}}}{\eta_1}. \tag{17}$$

Legen wir nun die Vektoren $\mathfrak{a}'_2$ und $\mathfrak{a}'_3$ in die Ebene (η_1, η_2, η_3), so werden deren Indizes im System der $\mathfrak{a}'$

$$\eta'_1 = 1, \; \eta'_2 = \eta'_3 = 0. \tag{18}$$

Der Vektor $\mathfrak{a}'$ aber weist dann von einem Gitterelement in der einen derartigen Netzebene zu einem in der nächstbenachbarten. Da $\mathfrak{h}$ nun senkrecht auf diesen Ebenen steht, so ist deren Abstand

$$d = \mathfrak{a}'_{1\mathfrak{h}};$$

und nach (17) und (18) folgt daraus

$$d = \frac{\mathfrak{a}_{1\mathfrak{h}}}{\eta_1} = \frac{\mathfrak{a}_{2\mathfrak{h}}}{\eta_2} = \frac{\mathfrak{a}_{3\mathfrak{h}}}{\eta_3}. \tag{19}$$

Also folgt aus (15) und (16) die wichtige Formel

$$n\lambda = 2d\cos\varphi. \qquad (20)$$

Sie entspricht ganz der Bedingung dafür, daß bei der Spiegelung von Licht an einer planparallelen Platte von der Dicke d ein Interferenzmaximum auftritt.[11]) Ihr Inhalt ist, daß, wenn unter dem Winkel φ einfallende Strahlung von der Wellenlänge λ ein Interferenzmaximum ergibt, die von zwei benachbarten, parallelen Netzebenen herrührenden Wellen mit ganzen Wellenlängen Gangunterschied interferieren. Sie zeigt zugleich, daß am Orte, an welchem die Wellenlänge λ ein Maximum ergibt, auch Maxima für die Wellenlängen $\frac{\lambda}{2}, \frac{\lambda}{3} \cdots$ möglich sind. Die Ordnung n des betreffenden Interferenzmaximums ist der größte gemeinsame Faktor der Ordnungszahlen h_1, h_2, h_3.

Für die Zwecke von Nr. 10 führen wir schließlich noch als Folgerung aus (17) und (19) die Gleichung

$$|\mathfrak{h}| = \frac{n\lambda}{d} \qquad (21)$$

an.

Daß die Lage der Interferenzpunkte dem Spiegelungsgesetz gehorcht, haben zuerst die Herren Bragg bei regulären Kristallen am vierzählig symmetrischen Photogramm nachgewiesen. Ihnen verdanken wir auch die Gleichung (20) sowie die schönsten Bestätigungen beider Gesetze durch den Versuch; wir wollen sogleich hinzufügen, daß diese Versuche mit noch größerer Genauigkeit von Moseley und Darwin wiederholt worden sind.[12])

5. Die selektive Spiegelung an Kristallen. Die bisher besprochene Theorie setzt in der einfallenden Strahlung stets eine einzige Wellenlänge voraus. Die Röntgenröhre liefert statt dessen Strahlung von einem breiten, kontinuierlichen Spektrum, dem jedoch, wie man schon länger weiß, meist noch einfarbige, für das Material der Antikathode charakteristische Fluoreszenzstrahlungen beigemischt sind.[13]) Nur von diesen spektral homogenen Bestandteilen soll in dieser Nummer die Rede sein, so daß wir in Formel (20) die Wellenlänge als gegeben zu betrachten haben. Diese Gleichung sagt dann aus, daß Spiegelung mit merklicher Intensität nur bei ganzen bestimmten Einfallswinkeln stattfindet, deren Kosinus im Verhältnis der ganzen Zahlen 1, 2, 3 usw. stehen. Dies haben nun die Versuche von Bragg sowie Moseley und Darwin an einer großen Reihe von Kristallen, Steinsalz, Zinkblende, Gips, Ferrocyankalium und anderen dargetan. In Fig. 3 zeigen beide

Kurven die Intensität der gespiegelten Röntgenstrahlung (durch Ionisationswirkungen gemessen) in Abhängigkeit vom Einfallswinkel φ. Der Kristall ist bei beiden Kurven Steinsalz, doch gibt Kurve I die Spiegelung an einer Würfelfläche (100), Kurve II die an einer Oktaederfläche (111) an. In beiden Kurven überlagern sich über die im allgemeinen mit abnehmendem Einfallswinkel abklingende Kurve Gruppen von je drei scharfen Maxima; sie liegen bei denjenigen Einfallswinkeln φ, bei welchen für die Wellenlänge einer charakteristischen Fluoreszenzstrahlung Gleichung (20) erfüllt ist. Da die $\cos\varphi$ sich für die mit

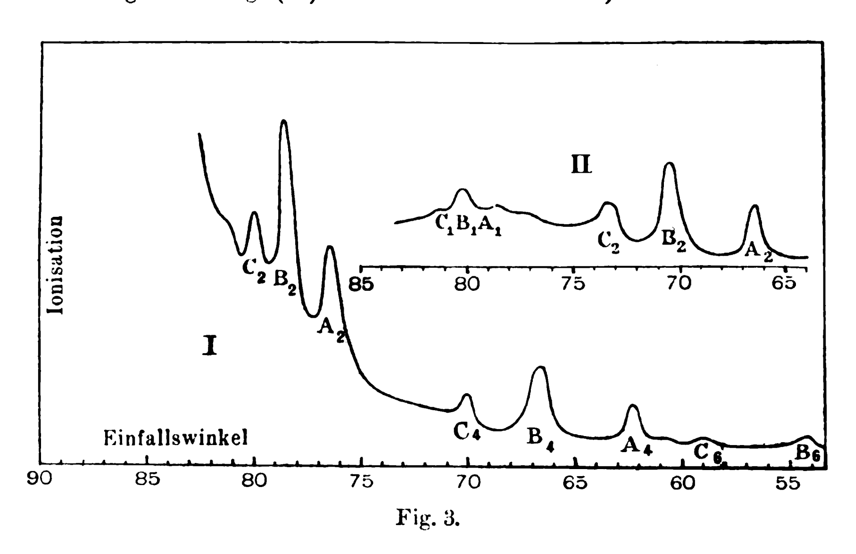


Fig. 3.

dem gleichen Buchstaben A, B oder C bezeichneten Maxima wie $1:2:3$ verhalten, so gehören sie der gleichen Strahlung an und geben für diese die Interferenzmaxima verschiedener Ordnung. Die Ordnungszahl ist in Fig. 3 im Index der Buchstaben A, B oder C angegeben; weshalb in der Kurve I die ungeraden Ordnungen fehlen, werden wir in Nr. 14 besprechen. Eine weitere scharfe Prüfung der Theorie liegt im Vergleich beider Kurven. Die Maxima A_2 liegen bei ihnen bei verschiedenen Einfallswinkeln; die beiden $\cos\varphi$ verhalten sich wie $\sqrt{3}:1$; dasselbe gilt für die Maxima B_2 und C_2. Da der Abstand zweier Netzebenen (100) aber gleich der Würfelkante a des regulären Raumgitters, der Abstand zweier Flächen (111) $a:\sqrt{3}$ ist, so ergibt sich für entsprechende Maxima in beiden Kurven nach Formel (20) der gleiche Wert von λ. Die Genauigkeit der Versuche mag man daraus ent-

nehmen, daß Moseley und Darwin die Einfallswinkel bis auf eine Minute bestimmen konnten und daß sich nach ihren Angaben zweifellos noch genauere Messungen erreichen lassen.

Die völlige Analogie zur Optik, welche unsere Theorie kennzeichnet, findet sich auch bei gewissen Absorptionsmessungen. Es ist für die Intensität des gespiegelten Strahles dasselbe, wenn wir einen absorbierenden Körper (Aluminium) einmal dem einfallenden, das andere Mal dem gespiegelten Strahl in den Weg stellen.

Die Herren Bragg haben durch Aufnahme derartiger Spiegelungskurven bei einer ganzen Reihe von Elementen die charakteristische Röntgenstrahlung aufgesucht und mit der Gitterkonstanten des Steinsalzes verglichen. Da sie diese in absolutem Maße bestimmen konnten (vgl. Nr. 14), so konnten sie damit die Wellenlängen absolut messen. Die drei besprochenen Linien des Platinspektrums haben z. B. die Wellenlängen (A) $1{,}3 \cdot 10^{-8}$, (B) $1{,}1 \cdot 10^{-8}$, (C) $9{,}5 \cdot 10^{-9}$ cm; sowohl (B) als (C) hat sich in neueren Untersuchungen in zwei benachbarte Linien auflösen lassen. Nickel hat zwei Linien $\lambda = 1{,}66 \cdot 10^{-8}$ und $1{,}50 \cdot 10^{-8}$; Wolfram $1{,}25 \cdot 10^{-8}$ cm. Osmium hat eine sehr starke Linie $\lambda = 6{,}07 \cdot 10^{-9}$, daneben eine schwache $\lambda = 5{,}33 \cdot 10^{-9}$ cm. Moseley[14]) hat alle die Elemente untersucht, welche im periodischen System zwischen Kalzium und Zink stehen. Er findet bei ihnen durchweg Wellenlängen von der Größenordnung 10^{-8}; jedes dieser Elemente hat zwei Linien, deren Wellenlängenverhältnis sich mit steigendem Atomgewicht nur langsam von 1,089 (bei Kalzium), bis 1,106 (bei Zink) vergrößert, während die Wellenlängen selbst dabei abnehmen.

6. Die allgemeine Spiegelung. Wie an Fig. 3 zu sehen, findet neben der besprochenen selektiven Spiegelung auch eine allgemeine Spiegelung bei allen Einfallswinkeln innerhalb eines gewissen Bereiches statt. Fig. 4, die mit einer Platinantikathode an Ferrocyankalium aufgenommen ist, zeigt für die letztere die Abhängigkeit der gespiegelten Intensität von dem Einfallswinkel. Die scharfen Maxima, welche der selektiven Spiegelung entsprächen, sind fortgelassen; nur ihre Stellen sind mit den Buchstaben A, B, C, welche dieselbe Bedeutung wie in Fig. 3 haben, angegeben. Auf Grund der Formel (20) müssen wir diese allgemeine Spiegelung auf das kontinuierliche Spektrum der einfallenden Röntgenstrahlen zurückführen und können im Anschluß an Moseley und Darwin die folgenden Schlüsse über sie ziehen. Aus der Gesamtheit der vorhandenen Wellenlängen werden bei gegebenen φ diejenigen ausgesondert, welche der Formel (20) genügen.

Beginnen wir bei streifendem Einfall $\left(\varphi = \frac{\pi}{2}\right)$, so erfüllt keine endliche Wellenlänge diese Bedingung, es tritt somit kein gespiegelter Strahl auf. Lassen wir den Einfallswinkel abnehmen und damit seinen Kosinus wachsen, so kommen wir allmählich in einen Bereich, in welchem die kürzesten vorhandenen Wellenlängen mit $n = 1$ dieser Gleichung genügen, also Interferenzen erster Ordnung ergeben. Die zugehörige Intensität in der einfallenden Strahlung wird dabei zunächst gering sein, aber allmählich wachsen, bis ein Maximum erreicht wird, das wenigstens ungefähr dem Intensitätsmaximum im Spektrum der einfallenden Strahlung entspricht. Darüber hinaus setzt ein Abfall der Kurve ein. Doch nun tritt bald die Komplikation ein, daß bei weiterem Anwachsen von φ auch Interferenzen zweiter Ordnung auftreten, so daß wir jetzt bei gleichem φ zwei Wellenlängen in der gespiegelten Strahlung haben. Später tritt sogar noch eine dritte, vierte usw. Ordnung auf. Könnte man die Interferenzen einer bestimmten Ordnung aussondern, so würden sie eine Spiegelungskurve ergeben, welche der beschriebenen ähnlich verläuft, nur, in der Skala der $\cos \varphi$ gemessen, einen n-mal größeren Bereich einnimmt. Tatsächlich überlagern sich alle derartigen Kurven, und es ergibt sich im allgemeinen eine Spiegelungskurve, welche mehrere Maxima hat. In Fig. 4 z. B. sieht man noch ein zweites Maximum, welches, wie aus seiner Lage gegen das erste nach (20) hervorgeht, den Interferenzen dritter Ordnung entspricht; die Interferenzen zweiter Ordnung haben relativ geringe Intensität und ergeben infolgedessen nur die Biegung der Kurve in der Nähe von $\varphi = 87^0$. Da dies Maximum ungefähr bei demselben Einfallswinkel wie das Maximum B_1 liegt, hat das Intensitätsmaximum im kontinuierlichen Teil des Röntgenstrahlspektrums in dem hier dargestellten Falle eine dreimal kleinere Wellenlänge als B, also ungefähr $3{,}6 \cdot 10^{-9}$ cm, was vortrefflich mit den in der Einleitung erwähnten Schätzungen übereinstimmt. Doch kann man im Gegensatz zur Fluoreszenzstrahlung die Wellenlängen des spektralkontinuierlichen Anteils verändern, indem man die Härte der Röntgenröhre verändert. Man erkennt dies an einer Verschiebung der gesamten Spiegelungskurve nach den größeren Einfallswinkeln, also kleineren Wellenlängen, wenn die Röhre härter, im umgekehrten Sinne, wenn sie weicher wird. Die Härte der Röntgenstrahlen, d. h. ihr Durchdringungsvermögen, wächst demnach mit abnehmender Wellenlänge.

Bei den in Nr. 5 und hier besprochenen Versuchen ähnelt die Spiegelung der Röntgenstrahlen der des Lichtes, weil aus experimen-

tellen Gründen eine der natürlichen Grenzflächen des Kristalles als Spiegelungsfläche benutzt war. Doch ist die Ähnlichkeit eine rein äußerliche. Die Spiegelung des Lichtes ist ein Oberflächeneffekt, sie ist, wenn sie regelmäßig auftreten soll, an die Bedingung der Glattheit der Oberfläche gebunden und findet sich bei Kristallen nicht nur an natürlichen Grenzflächen, welche stets Netzebenen des Raum-

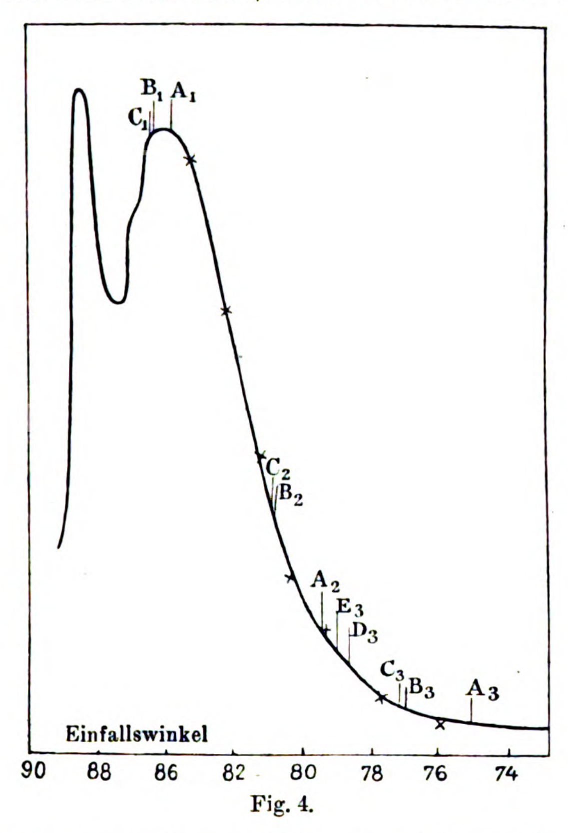


Fig. 4.

gitters sind, sondern auch an beliebigen angeschliffenen Flächen. Für die Spiegelung von Röntgenstrahlen hingegen ist es ganz gleichgültig, ob die Spiegelungsfläche als Grenzfläche auftritt oder nicht. Einem Kristall künstlich angeschliffene Flächen, welche nicht Netzebenen sind, spiegeln ebensowenig wie die Begrenzungen amorpher Körper, z. B. Glas. Und schließlich ist es für die Spiegelung an einer natürlichen Grenzfläche völlig gleichgültig, ob man sie glatt läßt oder künstlich aufrauht. Die Spiegelung der Röntgenstrahlen ist eben, wie aus

allen unseren Ausführungen hervorgeht, ein Volumeneffekt. In Einklang damit steht, daß bei den erwähnten Spiegelungsversuchen mit inhomogener Strahlung außer dem an der Grenzfläche gespiegelten Strahl auch andere, an anderen Netzebenen reflektierte auftreten.

Wir können jetzt, auf eine Bemerkung in Nr. 2 zurückgreifend, sagen: Durchstrahlen wir einen Kristall mit Röntgenstrahlen einer bestimmten Wellenlänge, so müssen wir, um überhaupt ein Interferenzmaximum zu erhalten, in ganz bestimmten Richtungen durchstrahlen, da im allgemeinen für keine Netzebene die Gleichung (20) erfüllt ist. Hat die einfallende Strahlung hingegen ein kontinuierliches Spektrum, so wird sich je nach den Umständen mehr oder minder häufig eine Netzebene finden, für welche Gleichung (20) mit einer oder mehreren der verfügbaren Wellenlängen erfüllt ist; in allen diesen Fällen kommt dann ein Interferenzpunkt zustande. Auf diese Art entstehen die Interferenzerscheinungen bei den Versuchen von Friedrich und Knipping, bei welchen stets eine recht erhebliche Anzahl von Punkten gleichzeitig auftritt. Daß alle diese in ihrer Richtung dem Spiegelungsgesetz gehorchen, kann man nach Terada [15]) leicht zeigen, wenn man sie auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar macht; bei einer Drehung des Kristalles wandern sie so, wie es dies Gesetz vorschreibt.

Daß ein Interferenzpunkt im allgemeinen neben der Grundwellenlänge λ auch noch die zugehörigen „harmonischen Obertöne" $\lambda/2$, $\lambda/3$... enthält, haben Wagner und Glocker kürzlich gezeigt [16]). Sie durchstrahlten Steinsalz und ließen eines der Interferenzmaxima auf einen zweiten Steinsalzkristall in solcher Richtung fallen, daß die verschiedenen Wellenlängen $\lambda, \frac{\lambda}{2} \cdots$ an verschiedenen Netzebenen Interferenzmaxima erster Ordnung ergeben konnten. Sie erhielten dann eine Interferenzfigur, in welcher nur solche Punkte auftraten, deren Grundwellenlängen λ oder $\lambda/2$ oder $\lambda/3$.... waren. Andere Punkte, welche mit einer unmittelbar von der Röhre kommenden Strahlung unter den gleichen Umständen leicht zu erhalten waren, aber andere Grundwellenlängen erhielten, fanden sich nicht — ein Beweis, daß in dem untersuchten Maximum mehrere zueinander harmonische Wellenlängen und nur solche auftraten.

II. Die Intensität der Interferenzpunkte.

7. Die Abhängigkeit der Intensität von der Zahl der bestrahlten Atome. Der Maximalwert der Funktion $\frac{\sin^2 M_1 A_1}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1}$

ist $4\,M_1^2$, die Maxima der Intensität sind somit nach (6) proportional zum Quadrat der Zahl $8\,M_1\,M_2\,M_3$ aller bestrahlten Gitterelemente. Fragen wir aber nach der Intensität eines Interferenzpunktes in Aufnahmen, wie der in Fig. 1 und 2 dargestellten, so müssen wir bedenken, daß wegen der zwar kleinen, aber endlichen Breite der Maxima der Funktion (6) bei Anwendung inhomogener Strahlung nicht nur die nach (20) berechnete Wellenlänge zu ihm beiträgt, sondern auch gewisse, ihr benachbarte, daß ferner die einfallende Strahlung nicht nur aus einer bestimmten Richtung $\mathfrak{s}_0$ kommt, sondern aus einem kleinen, aber endlichen körperlichen Winkel. Beide Umstände machen, da das Element des körperlichen Winkels $\frac{d\alpha_0\,d\beta_0}{\gamma_0}$ ist, die Multiplikation des Ausdrucks (6) mit $\frac{d\alpha_0\,d\beta_0}{\gamma_0}\,dk$ und die Integration nach α_0, β_0 und k erforderlich. Führt man statt dieser nach (5) A_1, A_2, A_3 als Integrationsvariable ein, so hat man, da

$$\frac{1}{\gamma_0}\,d\alpha_0\,d\beta_0\,dk = \frac{1}{\gamma_0}\,\frac{1}{|D|}\,dA_1\,dA_2\,dA_3$$

ist, zunächst die Funktionaldeterminante

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial A_1}{\partial \alpha_0} & \frac{\partial A_1}{\partial \beta_0} & \frac{\partial A_1}{\partial k} \\ \frac{\partial A_2}{\partial \alpha_0} & \frac{\partial A_2}{\partial \beta_0} & \frac{\partial A_2}{\partial k} \\ \frac{\partial A_3}{\partial \alpha_0} & \frac{\partial A_3}{\partial \beta_0} & \frac{\partial A_3}{\partial k} \end{vmatrix}$$

zu berechnen. Bedenken wir, daß der Integrationsbereich nur ein kleiner ist, so können wir D in ihm konstant betrachten und ihm den Wert beilegen, welcher sich aus den Gleichungen (7) und den aus ihnen folgenden ergibt. Indem wir nach (5)

$$\frac{\partial A_1}{\partial k} = \mathfrak{a}_{1x}(\alpha - \alpha_0) + \mathfrak{a}_{1y}(\beta - \beta_0) + \mathfrak{a}_{1z}(\gamma - \gamma_0) = \frac{2\pi h_1}{k}$$

usw. setzen, finden wir so

$$D = -\frac{2\pi k}{\gamma_0^2}\begin{vmatrix} [\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{s}_0]_y & [\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{s}_0]_x & h_1 \\ [\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{s}_0]_y & [\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{s}_0]_x & h_2 \\ [\mathfrak{a}_3\,\mathfrak{s}_0]_y & [\mathfrak{a}_3\,\mathfrak{s}_0]_x & h_3 \end{vmatrix}$$

$$= \frac{2\pi k}{\gamma_0^2}\left\{h_1\,[[\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{s}_0]\,[\mathfrak{a}_3\,\mathfrak{s}_0]]_z + h_2\,[[\mathfrak{a}_3\,\mathfrak{s}_0]\,[\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{s}_0]]_z + h_3\,[[\mathfrak{a}_1\,\mathfrak{s}_0]\,[\mathfrak{a}_2\,\mathfrak{s}_0]]_z\right\}.$$

Machen wir sodann von der Vektorregel

$$[\mathfrak{A}[\mathfrak{B}\mathfrak{C}]] = \mathfrak{B}(\mathfrak{C}\mathfrak{A}) - \mathfrak{C}(\mathfrak{A}\mathfrak{B})$$

und von den Gleichungen (13a) und (13b) Gebrauch, so formt sich dies, da $\mathfrak{s}_{0z} = \gamma_0$ ist, um zu

$$D = \frac{2\pi k}{\gamma_0} \{h_1 (\mathfrak{s}_0 [\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3]) + h_2 (\mathfrak{s}_0 [\mathfrak{a}_3 \mathfrak{a}_1]) + h_3 (\mathfrak{s}_0 [\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2])\}$$

$$= \frac{2\pi k}{\lambda \gamma_0} (\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)(\mathfrak{s}_0 \mathfrak{h}).$$

Da aber nach Nr. 4

$$(\mathfrak{s}_0 \mathfrak{h}) = -2 \cos^2 \varphi,$$

nach Gleichung (20)

$$\frac{\cos^2 \varphi}{\lambda^2} = \frac{n^2}{4 d^2},$$

und nach (2)

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

ist, findet man schließlich

$$\gamma_0 \mid D = 2\pi^2 (\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3) \frac{n^2}{d^2}.$$

Wegen der Schärfe der Maxima der Funktion (6) ist es von geringem Belange, wie man die Integrationsgrenze wählt, wenn nur im Integrationsbereich ein einziges Maximum von ihr liegt. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn man $\pm \pi$ als Grenzen für alle drei Integrationen wählt. Da

$$\int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\sin^2 \mathrm{M}_1 \mathrm{A}_1}{\sin^2 \frac{1}{2} \mathrm{A}_1} = 4 \pi \mathrm{M}$$

ist, findet man so für die Intensität des Interferenzpunktes h_1, h_2, h_3 bei Anwendung inhomogener Strahlung

$$\mathrm{I} = \frac{32 \pi \mathrm{M}_1 \mathrm{M}_2 \mathrm{M}_3}{(\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3)} \mid \Psi \mid^2 \frac{d^2}{n^2}. \tag{21a}$$

Die Zahl der Atome pro Flächeneinheit der Netzebene $(\eta_1 \eta_2 \eta_3)$ ist zum Abstand d benachbarter Netzebenen proportional. Somit ist das Reflexionsvermögen der Ebene $(\eta_1 \eta_2 \eta_3)$ proportional zum Quadrat ihrer Belegungsdichte und umgekehrt proportional zum Quadrat der Ordnungszahl n der Interferenz. Von den in demselben Punkt nach (20) möglichen Wellenlängen wird die Grundwellenlänge bevorzugt.

In den folgenden Erörterungen wollen wir statt an (21a) an den einfacheren Ausdruck (6) anknüpfen. Die Ausführung der hier be-

sprochenen Integration würde stets nur die Folge haben, daß man die angegebenen Intensitäten mit

$$\frac{32\pi M_1 M_2 M_3 d^2}{(\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3) n^2}$$

zu multiplizieren und durch die drei Sinusquotienten zu dividieren hat.

Es sei übrigens darauf hingewiesen, daß die Absorption der Röntgenstrahlen, von der wir hier völlig abgesehen haben, diese Ergebnisse beeinflussen muß.

8. **Die Frage nach der Funktion Ψ.** Die Intensität der Interferenzpunkte hängt nach Gleichung (6) daneben von dem Faktor $|\Psi|^2$ ab, welcher Funktion von λ, α_0, β_0, γ_0, α, β und γ ist und durch die Interferenztheorie nicht bestimmt werden kann; denn er gibt an, wie das einzelne Gitterelement auf die einfallenden Wellen anspricht. Um etwas Theoretisches über ihn auszusagen, müßte man den Bau der Atome kennen. Da dieser noch in tiefes Dunkel gehüllt ist, so scheint uns in diesem Punkte vorläufig noch für mancherlei Ansichten Platz zu sein.

Schon beim optischen Gitter haben wir eine völlig analoge Schwierigkeit. Die Orte der Gitterspektren sind einfach und sicher aus der Gitterkonstanten zu berechnen. Dennoch sind Gitter von der gleichen Konstanten in ihrem Verhalten noch recht verschieden, wenn sie sich in der Form der Gitterstriche, also in der Funktion Ψ, unterscheiden.

Der Verfasser dieses Berichtes hat anfangs versucht, dieser Funktion in Hinblick auf die charakteristische Strahlung der Elemente stark selektive Eigenschaften zuzuschreiben, in dem Sinn, daß das Atom nur auf eine oder auf einige Wellenlängen anspricht. Diese Ansicht wird jedoch durch die Tatsache der allgemeinen Spiegelung (vgl. Nr. 6) widerlegt. Näher der Wahrheit scheint schon die Annahme von Ewald zu kommen, daß Ψ für alle Röntgenstrahlwellenlängen den gleichen Wert hat. Aus der Erfahrung Schlüsse auf diese Funktion zu ziehen, ist deshalb schwierig, weil die Intensitätsverteilung zwischen den Interferenzpunkten gar nicht allein durch den Kristall und dessen häufig noch unbekannte Struktur (vgl. Nr. 12), sondern auch durch das Spektrum der einfallenden Strahlung bedingt ist. Aus diesem Grunde ist die Frage nach der Funktion Ψ zurzeit noch wenig geklärt, doch scheint namentlich nach den Forschungen von Bragg (vgl. Nr. 14) festzustehen, daß sie sowohl als Funktion der Wellenlänge wie als Funktion der Richtungen betrachtet, einen ziemlich flauen Verlauf ohne scharfe Maxima hat. Wir müssen uns darauf

beschränken, unter Zurücksetzung dieser Frage im folgenden zwei Erweiterungen der Theorie zu geben, welche auf die Intensitätsverteilung ein Licht werfen.

9. Der Temperatureinfluß. Die Theorie, wie wir sie bisher entwickelt haben, denkt die Atome fest an ihre Orte im Raumgitter gebunden. Das ist aber nur beim absoluten Nullpunkt der Temperatur richtig. Bei jeder anderen Temperatur haben sie ja eine Wärmebewegung, so daß das Raumgitter wohl die Ruhelage, um welche sie schwingen, nicht aber ihren wirklichen Ort bestimmt. Vielmehr wird ein Atom in einem beliebig herausgegriffenen Augenblick gewisse Abweichungen ξ, η, ζ von der Ruhelage haben.

Die Vervollständigung der Theorie durch Berücksichtigung der Wärmebewegung verdanken wir Debye[18]). Freilich hat diese Vervollständigung wohl nicht die, man möchte sagen, mathematische Genauigkeit der bisherigen Entwickelungen. Die statistische Theorie der Materie, welche dabei benutzt werden muß, steht gerade gegenwärtig in einer Krise, deren Ende noch nicht abzusehen ist: wir halten uns im folgenden an die alte Boltzmann-Gibbssche Statistik, welche bei höheren Temperaturen jedenfalls im wesentlichen richtig ist. Zweitens aber ist die Art, wie die Atome in einem festen Körper an ihre Ruhelagen gebunden sind, nicht so leicht anzugeben. Streng genommen bewirkt die Gesamtheit der Nachbaratome diese Bindung; Kräfte zwischen der Ruhelage und dem Atom kann es nicht geben, weil in der Ruhelage nichts ist, wovon diese ausgeübt werden könnten. Wenn wir dennoch im folgenden einfach eine Kraft $f\varrho$ $(\varrho^2 = \xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$ ansetzen, welche das Atom in die Ruhelage zurücktreibt, so können wir uns darauf berufen, daß dies Verfahren schon sonst in statistischen Problemen zu Folgerungen geführt hat, welche mit der Erfahrung im wesentlichen übereinstimmen. Der Proportionalitätsfaktor f muß dann so gewählt werden, daß die aus ihm berechnete Eigenfrequenz mit der optischen Eigenfrequenz des Kristalls im ultraroten (im Gebiete der Rubensschen Reststrahlen) übereinstimmt; er hängt auch mit der Kompressibilität des Kristalles aufs Engste zusammen.

Debye überlegt nun folgendermaßen: Die Geschwindigkeit der Wärmebewegung ist gegen die Lichtgeschwindigkeit so gering, daß es erlaubt sein wird, ihren Einfluß zu vernachlässigen. Es bleibt dann nur der Einfluß dieser Bewegung auf die Lage der Atome zu berücksichtigen. Durch eine einfache Erweiterung der Betrachtungen von Nr. 1 berechnen wir nun die Intensität I für beliebige Verrückungen ξ, η, ζ der Atome als Funktion der ξ, η, ζ. Mit deren Veränderung

wird im Laufe der Zeit auch die Intensität I variieren, und zwar so schnell, daß immer nur statt der Momentanwerte I deren zeitlicher Mittelwert $\overline{\mathrm{I}}$ zur Beobachtung kommt. Dieser Mittelwert ist identisch mit der sogenannten „mathematischen Hoffnung“ für I; man berechnet ihn, indem man I mit der Wahrscheinlichkeit w des zugehörigen Systems der Verrückungen ξ, η, ζ multipliziert und dann über alle möglichen Werte der ξ, η, ζ integriert. Für w liefert die Boltzmann-Gibbssche Statistik, da nach dem angenommenen Kraftgesetz $\frac{f}{2}\varrho^2_{m_1, m_2, m_3}$ die potentielle Energie des Atoms m_1, m_2, m_3 ist,

$$w = \mathrm{C}\, e^{-\frac{f}{2\varkappa \mathrm{T}}\Sigma \varrho^2_{m_1, m_2, m_3}}$$

wobei die Summation nach m_1, m_2, m_3 über dieselben Bereiche $2\mathrm{M}_1$, $2\mathrm{M}_2$, $2\mathrm{M}_3$ auszuführen ist wie in Nr. 1. T ist die absolute Temperatur, $\varkappa$ die Konstante des Boltzmannschen Prinzips (sonst meist mit k bezeichnet). Die Konstante C aber berechnet sich aus der Forderung, daß der Gesamtwert von w

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \ldots\ldots w\, \Pi\, d\xi_{m_1, m_2, m_3}\, d\eta_{m_1, m_2, m_3}\, d\zeta_{m_1, m_2, m_3} = 1$$

sein muß (die Produktbildung Π ist hier analog der Summenbildung Σ auszuführen), zu

$$\mathrm{C} = \left(\frac{f}{2\pi\varkappa \mathrm{T}}\right)^{12\mathrm{M}_1\mathrm{M}_2\mathrm{M}_3} \tag{22}$$

da hier $3 \times 8\,\mathrm{M}_1\mathrm{M}_2\mathrm{M}_3$ Integrale vom Werte

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{f}{2\varkappa \mathrm{T}}u^2}\, du = \left(\frac{2\pi\varkappa \mathrm{T}}{f}\right)^{\frac{1}{2}}$$

miteinander multipliziert sind.

Liegen die Verrückungen ξ, η, ζ vor, so werden die Koordinaten des Atoms m_1, m_2, m_3

$$\begin{aligned} x &= m_1 \mathfrak{a}_{1x} + m_2 \mathfrak{a}_{2x} + m_3 \mathfrak{a}_{3x} + \xi_{m_1, m_2, m_3} \\ y &= m_1 \mathfrak{a}_{1y} + m_2 \mathfrak{a}_{2y} + m_3 \mathfrak{a}_{3y} + \eta_{m_1, m_2, m_3} \\ z &= m_1 \mathfrak{a}_{1z} + m_2 \mathfrak{a}_{2z} + m_3 \mathfrak{a}_{3z} + \zeta_{m_1, m_2, m_3} \end{aligned}$$

und wir finden als Ausdruck für die resultierende Schwingung statt (4):

$$\begin{aligned} &\Psi_{(\alpha,\beta)} \frac{e^{-ik\mathrm{R}}}{\mathrm{R}} \sum e^{ik[x(\alpha-\alpha_0)+y(\beta-\beta_0)+z(\gamma-\gamma_0)]} \\ &= \Psi_{(\alpha,\beta)} \frac{e^{-ik\mathrm{R}}}{\mathrm{R}} \sum e^{ik[m_1\mathrm{A}_1+m_2\mathrm{A}_2+m_3\mathrm{A}_3]} \\ &+ e^{ik[\xi_{m_1, m_2, m_3}(\alpha-\alpha_0)+\eta_{m_1, m_2, m_3}(\beta-\beta_0)+\zeta_{m_1, m_2, m_3}(\gamma-\gamma_0)]} \end{aligned}$$

Multiplizieren wir damit den dazu konjugiert komplexen Ausdruck, so finden wir für die Intensität

$$I = \frac{|\Psi|^2}{R^2} \sum_m \sum_{m'} e^{ik[(m_1 - m_1')A_1 + (m_2 - m_2')A_2 + (m_3 - m_3')A_3]}$$

$$\times e^{ik[(\xi_{m_1,m_2,m_3} - \xi_{m_1',m_2',m_3'})(\alpha - \alpha_0) + (\eta_{m_1,m_2,m_3} - \eta_{m_1',m_2',m_3'})(\beta - \beta_0) + \zeta_{m_1,m_2,m_3} - \zeta_{m_1',m_2',m_3'})(\gamma - \gamma_0)]}$$

Der Mittelwert von I ist

$$\bar{I} = \int_{-\infty}^{+\infty} I\, w \prod_n d\xi_{n_1,n_2,n_3}\, d\eta_{n_1,n_2,n_3}\, d\zeta_{n_1,n_2,n_3}$$

$$= \frac{|\Psi|^2}{R^2} \sum_m \sum_{m'} K_{m_1,m_2,m_3,m_1',m_2',m_3'}\, e^{ik[(m_1 - m_1')A_1 + (m_2 - m_2')A_2 + (m_3 - m_3')A_3]} \tag{23}$$

wobei

$$K_{m_1,m_2,m_3,m_1',m_2',m_3'} = C \int_{-\infty}^{+\infty} \ldots e^{-\frac{f}{2\varkappa T}\sum_n \varrho^2_{n_1,n_2,n_3}}$$

$$\times e^{ik[(\xi_{m_1,m_2,m_3} - \xi_{m_1',m_2',m_3'})(\alpha - \alpha_0) + (\eta_{m_1,m_2,m_3} - \eta_{m_1',m_2',m_3'})(\beta - \beta_0) + (\zeta_{m_1,m_2,m_3} - \zeta_{m_1',m_2',m_3'})(\gamma - \gamma_0)]}$$

$$\times \prod d\xi_{n_1,n_2,n_3}\, d\eta_{n_1,n_2,n_3}\, d\zeta_{n_1,n_2,n_3}$$

Dies Integral hat nun verschiedene Werte, je nachdem

a) $m_1 = m_1'$, $m_2 = m_2'$, $m_3 = m_3'$,

oder

b) von den Wertepaaren m_1 und m_1', m_2 und m_2', m_3 und m_3' wenigstens eins zwei verschiedene Zahlen enthält.

Im Fall *a* berechnet sich K ganz wie oben die Konstante C, so daß $K = 1$ wird. Im Fall *b* hingegen zerfällt K in drei Faktoren (abgesehen von C), von denen der erste

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \ldots e^{-\frac{f}{2\varkappa T}\sum_n \xi^2_{n_1,n_2,n_3}}\, e^{ik(\xi_{m_1,m_2,m_3} - \xi_{m_1',m_2',m_3'})(\alpha - \alpha_0)} \prod_n d\xi_{n_1,n_2,n_3} \tag{24}$$

lautet, während die beiden anderen aus ihm hervorgehen, wenn man ξ mit η oder ζ, α mit β oder γ vertauscht. In dem hingeschriebenen Integral liefert nun zunächst jede der $8\, M_1 M_2 M_3 - 2$ Integrationen nach allen ξ mit Ausnahme von ξ_{m_1,m_2,m_3} und $\xi_{m_1',m_2',m_3'}$ den Faktor $\left(\frac{2\pi\varkappa T}{f}\right)^{\frac{1}{2}}$. Die beiden noch ausstehenden Integrationen fügen die Faktoren

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{f}{2\varkappa T}\xi^2_{m_1,m_2,m_3} + ik(\alpha-\alpha_0)\xi_{m_1,m_2,m_3}} d\xi_{m_1,m_2,m_3}$$

und

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{f}{2\varkappa T}\xi^2_{m_1',m_2',m_3'} - ik(\alpha-\alpha_0)\xi_{m_1',m_2',m_3'}} d\xi_{m_1',m_2',m_3'}$$

hinzu, deren gemeinsamer Wert

$$\left(\frac{2\pi\varkappa T}{f}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varkappa T}{2f}k^2(\alpha-\alpha_0)^2}$$

ist. Somit ist das Integral (24) gleich

$$\left(\frac{2\pi\varkappa T}{f}\right)^{4 M_1 M_2 M_3} e^{-\frac{\varkappa T}{2f}k^2(\alpha-\alpha_0)^2}$$

Fügt man noch die beiden anderen Faktoren von K hinzu, in welchen α mit β oder γ vertauscht ist, so findet man in Hinblick auf (12)

$$K = e^{-\frac{\varkappa T}{f}k^2[(\alpha-\alpha_0)^2+(\beta-\beta_0)^2+(\gamma-\gamma_0)^2]}$$

Da nach Nr. 2 α, β, γ; $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ die Komponenten der Vektoren $\mathfrak{s}, \mathfrak{s}_0$ sind, so ist hier

$$(\alpha-\alpha_0)^2 + (\beta-\beta_0)^2 + (\gamma-\gamma)_0{}^2 = (\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)^2$$

zu setzen. Für die mittlere Intensität folgt daraus, daß in (23) $K = 1$, wenn $m_1 = m_1'$, $m_2 = m_2'$, $m_3 = m_3'$, sonst $K = e^{-\frac{\varkappa T}{f}k^2(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)^2}$ zu setzen ist.

Scheiden wir zunächst die Glieder aus der dortigen Summe aus, für welche das Erstere zutrifft, so finden wir $8 M_1 M_2 M_3$ Summanden vom Werte 1. Addieren wir sodann alle diese Glieder, multipliziert mit $e^{-\frac{\varkappa T}{f}k^2(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)^2}$, so finden wir eine Summe

$$e^{-\frac{\varkappa T}{f}k^2(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)^2} \sum\sum e^{ik[(m_1-m_1')A_1+(m_2-m_2')A_2+(m_3-m_3')A_3)]}$$

welche, wie schon in Nr. 1 benutzt wurde, gleich

$$e^{-\frac{\varkappa T}{f}k^2(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)^2} \frac{\sin^2 M_1 A_1}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1} \frac{\sin^2 M_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_2} \frac{\sin^2 M_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3}$$

ist. Schließlich müssen wir noch die soeben hinzugefügten Summanden abziehen, d. h. $8 M_1 M_2 M_3 \, e^{-\frac{\varkappa T}{f}k^2(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)^2}$ subtrahieren, so finden wir

$$\bar{I} = \frac{\psi^2}{R^2} \left\{ 8\, M_1 M_2 M_3 \left(1 - e^{-\frac{\varkappa T}{f} k^2 (\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)^2}\right) \right.$$
$$\left. + e^{-\frac{\varkappa T}{f} k^2 (\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)^2} \frac{\sin^2 M_1 A_1}{\sin^2 \frac{1}{2} A_1} \frac{\sin^2 M_2 A_2}{\sin^2 \frac{1}{2} A_2} \frac{\sin^2 M_3 A_3}{\sin^2 \frac{1}{2} A_3} \right\} \tag{25}$$

10. **Diskussion von Gleichung (25).** Der erste Summand in Gleichung (25) ist proportional zur Zahl $8\, M_1 M_2 M_3$ der bestrahlten Atome; er ist Null in der Richtung des einfallenden Strahles ($\mathfrak{s} = \mathfrak{s}_0$), wächst, da nach Fig. 2

$$(\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)^2 = \mathfrak{s}^2 + \mathfrak{s}_0{}^2 - 2\,(\mathfrak{s}\,\mathfrak{s}_0) = 2\,(1 - \cos\vartheta) \tag{26}$$

ist, zugleich mit dem Winkel ϑ zwischen $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{s}_0$, bis er für $\vartheta = \pi$ den Wert

$$8\, M_1 M_2 M_3 \left(1 - e^{-\frac{4 \varkappa T}{f} k^2}\right)$$

erreicht, ohne irgendwo ein Maximum zu haben. Er gibt offenbar die infolge der Ungeordnetheit der Wärmebewegung ohne regelmäßige Interferenz nach allen Seiten zerstreute Strahlung an.

Der für die Interferenzerscheinung kennzeichnende Summand ist der zweite; er enthält den früher für die Intensität gefundenen Ausdruck (6) als Faktor. Seine scharfen Maxima in dem zum

$$e^{-\frac{\varkappa T}{f} k^2 (\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0)^2} \qquad \left(k = \frac{2\pi}{\lambda}\right) \tag{27}$$

proportionalen Betrage liegen an den durch die Gleichungen (8) angegebenen Stellen. Es ergibt sich somit die wichtige Folgerung: **Die Wärmebewegung beeinflußt nicht die Lage und Schärfe der Interferenzpunkte, sondern setzt nur deren Intensität herab (I).** Wie sie die Intensität beeinflußt, darüber lehrt der Ausdruck (27) im Vergleich mit (26): **Die Intensität wird infolge der Wärmebewegung um so mehr herabgesetzt, je größer der Winkel ϑ zwischen dem einfallenden und dem abgebeugten Strahl ist (II).** Da ferner am Orte eines Interferenzpunktes nach (10) $\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0 = \mathfrak{h}$ und nach (21) $|\mathfrak{h}| = \frac{n\lambda}{d}$ ist (wo d den Abstand zweier benachbarter Netzebenen (η_1, η_2, η_3) bedeutet), so wird die relative Intensität des Interferenzpunktes h_1, h_2, h_3 nach (27)

$$e^{-\frac{4\pi^2 \varkappa T}{f} \cdot \frac{n^2}{d^2}}. \tag{28}$$

Ist d und die dazu proportionale Belegungsdichte der Netzebene $(\eta_1\ \eta_2\ \eta_3)$ (an welcher nach Nr. 4 der betreffende Interferenzpunkt scheinbar gespiegelt ist) klein, so ist der Exponent groß und die e-Funktion infolgedessen klein. Die Wärmebewegung unterdrückt somit das Reflexionsvermögen der weniger dicht belegten Netzebenen (III). In einem und demselben Interferenzpunkt aber wird die Grundwellenlänge, für welche er ein Maximum der ersten Ordnung ist ($n = 1$), stärker vertreten sein, als die anderen; denn je höher die Ordnungszahl n, um so kleiner in (28) die e-Funktion. Durch die Wärmebewegung werden die kürzeren Wellenlängen bei der Interferenz benachteiligt. Für sie erfolgt nach (27) der Abfall der Intensität mit wachsendem ϑ schneller als für die längeren (IV). Es sei hier daran erinnert, daß nach Nr. 8 schon bei ruhenden Atomen das Zusammenwirken verschiedener Wellenlängen und der verschiedenen Richtungen im einfallenden Strahl zu einer Bevorzugung der stärker belegten Netzebenen und der größeren Wellenlängen führt.

11. Vergleich mit der Erfahrung. Der bloße Anblick der Interferenzfiguren zeigt, daß sich die Sätze I und II von Nr. 10 glänzend bestätigen. Die Schärfe der Interferenzpunkte ist bei Untersuchungen bei Zimmertemperatur ($T = 300^0$) so groß, wie sie unter den vorliegenden Umständen (da man nicht wie in der Optik mit einem auf unendlich eingestellten Fernrohr beobachten kann, beeinflussen der Querschnitt des einfallenden Strahlenbündels und die Dicke des Kristalls die Schärfe ungünstig) nur irgend erwartet werden kann. Sie ändert sich nicht, wenn man, wie es de Broglie mit Turmalin getan hat[19], den Kristall auf die Temperatur der flüssigen Luft ($T = 80^0$) oder auf Rotglut (T mindestens $= 900^0$) bringt. Auch die Lage der Interferenzpunkte bleibt bei diesem Versuche unverändert. Dagegen ist die Abnahme ihrer Intensität mit steigender Temperatur so erheblich, daß man z. B. bei Steinsalz von 320^0 C ($T = 600^0$) bei einer Exposition, die bei Zimmertemperatur zur Photographie der Interferenzpunkte völlig ausreicht, keine Spur davon erhält[20]. Der Abfall der Intensitäten mit wachsendem ϑ zeigt sich durchgängig. Bei der oben besprochenen selektiven Spiegelung (Fig. 3) z. B. hört die Spiegelung der A-, B-, C-Strahlung auf, wenn der Einfallswinkel φ kleiner als 50^0, der Winkel ϑ zwischen dem einfallenden und dem gespiegelten Strahl mithin größer als 80^0 wird. Dasselbe zeigen die Interferenzfiguren bei der Durchstrahlung mit inhomogener Röntgenstrahlung; alle gebeugten Strahlen liegen — es gibt nur eine Ausnahme — innerhalb

eines Kegels von sagen wir 50^0 Achsenwinkel, dessen Achse der einfallende Strahl ist. Dagegen läßt sich der Abfall der Kurven der allgemeinen Spiegelung in Fig. 5 und 6 nicht ohne weiteres zur Bestätigung heranziehen. Denn der Debyesche Exponentialfaktor ist, wie am besten der Ausdruck (28) zeigt, für alle an derselben Netzebene gespiegelten Interferenzpunkte gleicher Ordnungszahl n der gleiche, unabhängig vom Einfallswinkel. Angenommen also, es enthielte die einfallende Strahlung für alle Einfallswinkel die passenden Wellenlängen mit der gleichen Intensität, so müßten diese Kurven ganz anders verlaufen; wahrscheinlich spielt dabei aber auch noch die Funktion Ψ eine Rolle.

Die Ausnahme aber, auf welche wir anspielten, bestätigt die Regel erst besonders gut; sie findet sich beim Diamanten. Schon Friedrich und Knipping haben bei ihren ersten Versuchen bemerkt[3]), daß bei ihm Interferenzpunkte auch auf einer Platte zu sehen sind, welche zwischen der Röntgenröhre und dem Kristall, im Sinne der einfallenden Strahlen also vor dem Kristall steht. Regelmäßigere Photogramme, als die erwähnten waren, haben Tank und der Verfasser bei Durchstrahlung des Diamants längs der dreizähligen Achse erhalten[21]). Hier sieht man, daß Interferenzpunkte auch unter stumpfen Winkeln fast bis zu 180^0 gegen den einfallenden Strahl geneigt vom Kristall ausgehen. Immerhin erscheint die Intensität der Punkte auf der Platte vor dem Kristall schwächer als auf der hinter dem Kristall.

Diese auffällige Ausnahmestellung des Diamanten paßt nun vortrefflich in die Debyesche Theorie. Die Konstante f, welche angibt, wie fest ein Atom an seine Ruhelage gebunden ist, steht, wie erwähnt, in engem Zusammenhange mit der Kompressibilität des Kristalls. Wir wissen so, daß f beim Diamanten besonders groß, daß somit nach (27) der Einfluß der Temperatur besonders klein ist. Dabei gibt freilich dieser Ausdruck den Temperatureinfluß immer noch zu groß an. Die Boltzmann-Gibbssche Statistik, welche zu seiner Ableitung benutzt ist, ergibt ja für die Atomwärme eines festen Körpers den Wert 6, welcher dem Dulong-Petitschen Gesetz entspricht. Tatsächlich ist die Atomwärme des Diamanten schon bei Zimmertemperatur viel kleiner (1,35), und sinkt weiter rasch mit abnehmender Temperatur. Die Energie der Wärmebewegung und damit auch ihre Amplitude ist somit viel kleiner, als die benutzte Statistik angibt. (Auf Einsteins geniale Deutung dieses Verhaltens[22]) nach der Quantentheorie sei nur nebenbei hingewiesen.) So kann es uns nicht wundern, daß der Diamant bei Zimmertemperatur so gut wie keinen Temperatureinfluß zeigt;

bei Abkühlung auf hinreichend niedere Temperaturen muß der Theorie nach jeder Kristall zu demselben Verhalten befähigt werden.

Auch für Satz III lassen sich Bestätigungen anführen. Die natürlichen Spaltflächen der Kristalle zeichnen sich durch besonders dichte Belegung aus; die Spiegelung an ihnen ist in der Tat besonders stark. Für Satz IV mag man eine Bestätigung darin sehen, daß es bisher nicht gelungen ist, bei γ-Strahlen, welche wir nach allem, was wir wissen, als eine sehr kurzwellige Röntgenstrahlung anzusehen haben, Interferenzerscheinungen an Kristallen sicher nachzuweisen[23]). Doch sei bemerkt, daß diese Versuche wegen der Nebenerscheinungen (sekundäre Kathodenstrahlung von hohem Durchdringungsvermögen), welche beim Durchgang von γ-Strahlen durch Materie unvermeidlich sind, erheblich schwieriger sind als bei Röntgenstrahlen, so daß darüber noch nicht das letzte Wort gesprochen ist.

12. **Kompliziertere Strukturen.** Wir haben bisher nur einfache Raumgitter betrachtet, wie sie bei holoedrischen Kristallen auftreten können. Aber schon bei diesen kann die Struktur verwickelter sein; bei einem regulären holoedrischen Kristall z. B. brauchen keineswegs nur die Ecken des elementaren Würfels Atome zu tragen, sondern es können auch die Mittelpunkte der Würfel oder die der Würfelflächen mit Atomen gleicher oder anderer Art besetzt sein. Bei den hemiedrischen Kristallen kann die Struktur noch viel verwickelter werden; nach Schönflies kommen für die Struktur der Kristalle im ganzen 230 verschiedene regelmäßige Punktsysteme in Betracht. Wir wollen die Interferenztheorie daraufhin erweitern, wollen uns aber dabei wiederum die Atome ruhend denken, indem wir vorwegnehmen[24]), daß unser Ergebnis durch die Berücksichtigung der Wärmebewegung keine wesentliche Änderung erfährt.

Außer den Atomen, deren Orte durch die Gleichungen (1) bestimmt sind, treten dann andere auf, die in den Punkten

$$\begin{aligned} x' &= (m_1 + \delta_1)\,\mathfrak{a}_{1x} + (m_2 + \delta_2)\,\mathfrak{a}_{2x} + (m_3 + \delta_3)\,\mathfrak{a}_{3x} \\ y' &= (m_1 + \delta_1)\,\mathfrak{a}_{1y} + (m_2 + \delta_2)\,\mathfrak{a}_{2y} + (m_3 + \delta_3)\,\mathfrak{a}_{3y} \\ z' &= (m_1 + \delta_1)\,\mathfrak{a}_{1z} + (m_2 + \delta_2)\,\mathfrak{a}_{2z} + (m_3 + \delta_3)\,\mathfrak{a}_{3z} \end{aligned} \tag{29}$$

liegen und im allgemeinen durch eine andere Funktion Ψ' gekennzeichnet sind. Die Zahlen δ_1, δ_2, δ_3 sind dabei echte Brüche, deren Werte für das Punktsystem charakteristisch sind. Wir können die Lage eines gestrichenen zu einem ungestrichenen Atom auch durch den Vektor

$$\mathfrak{r}' = \delta_1\,\mathfrak{a}_1 + \delta_2\,\mathfrak{a}_2 + \delta_3\,\mathfrak{a}_3$$

angeben. Treten mehrere derartige Atome auf, so haben wir jede Sorte durch einen derartigen Vektor $\mathfrak{r}', \mathfrak{r}'' \ldots$ in seiner Lage zu bestimmen. In diesem Falle tritt an die Stelle der Summe (4)

$$\begin{aligned} &\frac{e^{-ikR}}{R}\Big\{\Psi_{(\alpha,\beta)}\sum e^{ik[x(\alpha-\alpha_0)+y(\beta-\beta_0)+z(\gamma-\gamma_0)]} \\ &\qquad + \Psi'_{(\alpha,\beta)}\sum e^{ik[x'(\alpha-\alpha_0)+y'(\beta-\beta_0)+z'(\gamma-\gamma_0)]}\Big\} \\ &= \frac{e^{-ikR}}{R}\Big\{\Psi_{(\alpha,\beta)} + \Psi'_{(\alpha,\beta)}e^{i\varrho'} + \cdots\Big\}\sum_{m_1}\sum_{m_2}\sum_{m_3} e^{i(m_1A_1+m_2A_2+m_3A_3)} \end{aligned} \tag{30}$$

wobei zur Abkürzung

$$\varrho' = k[\mathfrak{r}_x'(\alpha-\alpha_0) + \mathfrak{r}_y'(\beta-\beta_0) + \mathfrak{r}_z'(\gamma-\gamma_0)] \tag{31}$$

gesetzt ist. Man sieht, daß in (30) der einzige Unterschied gegen früher in der Ersetzung der Funktion Ψ durch die Klammer besteht. Wir können dies so ausdrücken, daß jetzt nicht mehr ein einzelnes Atom, sondern die Gesamtheit aller Atome eines Elementarparallelepipedes als Gitterelement wirkt. Interferenzmaxima können nur dort auftreten, wo die dreifache Summe in (30) ein Maximum besitzt, wo also die Gleichungen (8) oder (9) und (10) erfüllt sind. Die Lage der Interferenzmaxima gehorcht auch bei verwickelten Strukturen denselben Gesetzen, wie beim einfachen Raumgitter. Dagegen wird die Intensität der Interferenzpunkte durch die Klammer in (30), d. h. durch die Struktur, im allgemeinen beeinflußt; nach den Grundgleichungen mögliche Interferenzpunkte können z. B. durch das Verschwinden der Klammer völlig aufgehoben werden. Hemiedrische Strukturen können sich somit im Interferenzbild äußern, brauchen dies aber nicht zu tun; es wird vielmehr einer besonderen Untersuchung in jedem Fall bedürfen, um diese Frage zu entscheiden.

Diesen Sachverhalt können wir durch eine ganze Reihe von Photogrammen belegen. Die ersten Aufnahmen von Friedrich und Knipping waren mit Zinkblende gemacht, welche der hexakistetraedrischen Klasse des regulären Systems angehört; bei Durchstrahlung längs einer Würfelkante (100) oder längs der Richtung (111) zeigt sich nichts von der Hemiedrie. Vielmehr stimmen diese Aufnahmen in der Lage der Punkte genau mit den entsprechenden Aufnahmen an Vertretern der holoedrischen Klasse des regulären Systems (wie Flußpat, Steinsalz) überein. Und obwohl die Intensitätsverteilung von Kristall zu Kristall wechselt, findet man beim Zinksulfid in ihr keinen Hinweis auf die Hemiedrie. Genau dasselbe gilt von der in Nr. 11 besprochenen dreizähligen Aufnahme am Diamant, welcher derselben Klasse wie Zinksulfid angehört. Hingegen zeigen Aufnahmen von Friedrich an

Hauerit und Pyrit (Dyakisdodekaedrische Klasse des regulären Systems) bei Durchstrahlung längs einer Würfelkante deutlich, daß diese hier nicht mehr vierzählige, sondern nur zweizählige Symmetrie besitzt. Das Nickelsulfat (trapezoedrische Klasse des tetragonalen Systems) zeigt längs der vierzähligen Achse durchstrahlt die volle Symmetrie (Fig. 1), welche sich beim Zinndioxyd (holoedrische Klasse desselben Systems) unter entsprechenden Umständen findet. Sehr auffällig äußert sich die Schraubenstruktur des Quarzes. Durchstrahlt man einen holoedrischen hexagonalen Kristall, etwa Beryll, längs der Hauptachse, so findet man, wie es sich von selbst versteht, ein Interferenzbild mit sechszähliger Symmetrie; spiegelt man einen Interferenzpunkt an einer durch den Mittelpunkt des Bildes gehenden, zu einer Nebenachse des Kristalls parallelen Geraden, so findet man als Spiegelbild einen genau gleich starken Punkt. Beim Quarz findet man dabei im allgemeinen zwar auch einen Interferenzpunkt, aber von anderer Intensität; dies gibt dem Bilde einen nur trigonalen Charakter.

13. Weitere Diskussion des Ausdrucks (30). Da $\alpha - \alpha_0$, $\beta - \beta_0$, $\gamma - \gamma_0$ nach der Definition der Vektoren $\mathfrak{s}$ und $\mathfrak{s}_0$ (Nr. 2) die Komponenten des Vektors $\mathfrak{s} - \mathfrak{s}_0$ sind, welcher nach (10) am Ort des Interferenzmaximums h_1, h_2, h_3 gleich $\mathfrak{h}$ ist, so kann man Gleichung (31) nach (15) umformen in:

$$\varrho' = \frac{2\pi}{\lambda}(\mathfrak{r}'\mathfrak{h}) = \frac{2\pi}{\lambda}\mathfrak{r}_\mathfrak{h}'\,|\mathfrak{h}| = \frac{4\pi\cos\varphi}{\lambda}\mathfrak{r}_\mathfrak{h}'.$$

Setzen wir sodann

$$\mathfrak{r}_\mathfrak{h}' = \vartheta' d, \tag{32}$$

so finden wir nach (20) und (30) die Intensität des Interferenzmaximums proportional zu

$$|\Psi_{(\alpha,\beta)} + \Psi'_{(\alpha,\beta)} e^{2\vartheta' n\pi i} + \Psi''_{(\alpha,\beta)} e^{2\vartheta'' n\pi i} + \dots|^2. \tag{33}$$

Zur Deutung dieses Ausdruckes bedenke man, daß die eingestrichene, zweigestrichene usw. Atomart Raumgitter bilden, welche dem aus den ungestrichenen Atomen bestehenden kongruent sind, nur daß sie gegen letzteres die durch die Vektoren $\mathfrak{r}', \mathfrak{r}'' \cdots$ gegebenen Verschiebungen haben. Die Netzebenen (η_1, η_2, η_3) dieser verschiedenen Raumgitter fallen dabei im allgemeinen nicht zusammen, sondern die des eingestrichenen Raumgitters haben von denen des ungestrichenen den Abstand $\mathfrak{r}_\mathfrak{h}'$, da $\mathfrak{h}$ auf ihnen senkrecht steht. Die Zahl ϑ' gibt somit an, wie der Abstand d der ungestrichenen Netzebenen von den eingestrichenen Netzebenen unterteilt wird. Der Faktor (33) entspricht daher dem Inter-

ferenzeffekt aller derjenigen Wellen, welche von je einer ungestrichenen, einer eingestrichenen usw. Netzebene zurückgeworfen werden.

Haben wir z. B. nur zwei Arten von Atomen zu unterscheiden (eine ungestrichene und eine eingestrichene), welche aber physikalisch gleich sind ($\Psi = \Psi'$), und ist für eine bestimmte Netzebene $\vartheta' = \pm \frac{1}{2}$, so wird der Faktor (33) gleich

$$|\Psi|^2 |1 + e^{\pm n \pi i}|^2.$$

Interferenzen ungerader Ordnung ($n = 1, 3, 5 \ldots$) treten dann nicht auf, weil für sie $e^{\pm n \pi i} = -1$, sondern nur solche gerader Ordnung ($n = 2, 4, 6 \ldots$), für welche $e^{\pm n \pi i} = +1$ ist. Wäre hingegen $\vartheta' = \pm \frac{1}{4}$, so fänden wir statt (33)

$$|\Psi|^2 |1 + e^{\pm \frac{1}{2} n \pi i}|^2.$$

Dann würden nur die Interferenzen zweiter, sechster usw. Ordnung ausgelöscht, während die der vierten, achten usw. Ordnung stärker ausgebildet werden, als die einer ungeraden Ordnung. Diese sehr anschauliche Art der Diskussion, welche die Interferenzen zwischen verschiedenen Netzebenen ins Auge faßt, haben die Herren Bragg bei ihren fundamental wichtigen Untersuchungen über den Bau einiger Kristalle benutzt.

14. Die Struktur des Steinsalzes und des Diamantes. Wir haben in Nr. 5 und 6 die selektive und die allgemeine Spiegelung an der Netzebene eines Raumgitters unterschieden und gesehen, daß die erstere die einfachere Erscheinung ist, weil man es bei ihr mit einer bestimmten Wellenlänge zu tun hat. Deshalb eignet sie sich auch besser zur Untersuchung von Kristallstrukturen. Von den zahlreichen Ergebnissen, welche die Herren Bragg nach dieser Methode erhalten haben, wollen wir nur die auf Steinsalz und Diamant bezüglichen hier genauer diskutieren.

Nach Fig. 3 treten bei der Spiegelung an einer Würfelfläche des Steinsalzes (Kurve I) nur Interferenzmaxima gerader Ordnung auf. Und bei einer Spiegelung an der Oktaederfläche (Kurve II) sind die Maxima erster Ordnung (A_1, B_1, C_1) erheblich schwächer als die zweiter Ordnung (A_2, B_2, C_2). Hieraus schließen die Herren Bragg im Hinblick auf die Symmetrieeigenschaften des Steinsalzes auf die in Fig. 5 dargestellte Struktur, bei welcher längs der drei Würfelkanten Natrium und Chloratome abwechseln. Dem in der Figur dargestellten

Elementarwürfel gehören danach vier Natrium- und vier Chloratome an, nämlich außer dem in der Ecke rechts unten vorn gelegenen Natriumatom noch die Natriumatome 4, 5, 6, sowie die Chloratome 1, 2, 3 und 7; die anderen Atome der Figur müssen schon den anstoßenden Elementarwürfeln zugerechnet werden, da sie aus einem der erwähnten durch eine Verschiebung $\mathfrak{a}_1$, $\mathfrak{a}_2$ oder $\mathfrak{a}_3$ hervorgehen. Den sieben genannten Atomen gehören die Vektoren $\mathfrak{r}^{(1)} \ldots \mathfrak{r}^{(7)}$ zu, deren Werte in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Diese enthält außerdem noch die Werte von $\vartheta^{(1)} \ldots \vartheta^{(7)}$, und zwar sowohl für die Netzebene (100), die Würfelfläche, als für (111), die Oktaederfläche; man entnimmt sie leicht aus der Figur.

	für (100)	für (111)
$\mathfrak{r}^{(1)} = \frac{1}{2}\mathfrak{a}_1$	$\vartheta^{(1)} = 0$	$= \frac{1}{2}$
$\mathfrak{r}^{(2)} = \frac{1}{2}\mathfrak{a}_2$	$\vartheta^{(2)} = 0$	$= \frac{1}{2}$
$\mathfrak{r}^{(3)} = \frac{1}{2}\mathfrak{a}_3$	$\vartheta^{(3)} = \frac{1}{2}$	$= \frac{1}{2}$
$\mathfrak{r}^{(4)} = \frac{1}{2}(\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2)$	$\vartheta^{(4)} = 0$	$= 1$
$\mathfrak{r}^{(5)} = \frac{1}{2}(\mathfrak{a}_2 + \mathfrak{a}_3)$	$\vartheta^{(5)} = \frac{1}{2}$	$= 1$
$\mathfrak{r}^{(6)} = \frac{1}{2}(\mathfrak{a}_3 + \mathfrak{a}_1)$	$\vartheta^{(6)} = \frac{1}{2}$	$= 1$
$\mathfrak{r}^{(7)} = \frac{1}{2}(\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2 + \mathfrak{a}_3)$	$\vartheta^{(7)} = \frac{1}{2}$	$= \frac{3}{2}$

Der Faktor (33) wird somit bei der Würfelfläche

$$4\,|\Psi + \Psi'|^2\,|1 + e^{n\pi i}|^2,$$

bei der Oktaederfläche

$$16\,|\Psi + \Psi' e^{-n\pi i}|^2.$$

Man ersieht hieran, daß in der Tat an der ersteren keine Maxima ungerader Ordnung auftreten können, während sie wegen der Verschiedenheit der Natrium- und Chloratome bei der Oktaederfläche wohl noch vorhanden sind, aber mit der relativen Intensität $|\Psi - \Psi'|^2$, welche geringer ist als die relative Intensität $|\Psi + \Psi'|^2$ der geraden Ordnungen. Wir wollen sogleich bemerken, daß beim Sylvin (*KCl*), dessen Konstitution genau dieselbe ist, auch hier die Maxima erster Ordnung wegfallen, weil wegen des geringen Gewichtsunterschiedes der *K*- und der *Cl*-Atome auch die Funktionen Ψ und Ψ', welche deren Wirk-

samkeit messen, einander fast gleich sind. Bemerkenswert ist noch, daß wir bei dieser Diskussion die im allgemeinen komplexen Funktionen Ψ und Ψ' beide als reell (genauer: im Azimut einander gleich) betrachten konnten. Bei der Anregung der Atomschwingungen durch die Röntgenstrahlen muß, da unsere Folgerung empirisch zutrifft, somit bei verschiedenen Atomen dieselbe Phasenverzögerung zwischen der erregenden Kraft und der angeregten Schwingung bestehen.

Man kann dies Ergebnis so aussprechen: Bei der Spiegelung an einer Netzebene (100) löschen die äquidistant angeord-

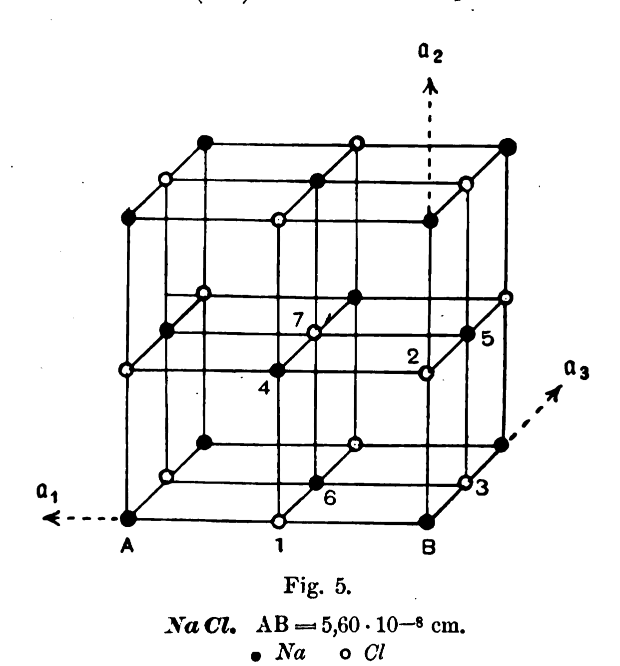


Fig. 5.

NaCl. AB = 5,60 · 10^{-8} cm.

• *Na* o *Cl*

neten, in der gleichen Art mit *Na*- und *Cl*-Atomen belegten Netzebenen die Interferenzen der ungeraden Ordnungen aus; bei der Spiegelung an (111) hingegen wechseln Netzebenen, welche nur *Na*-Atome tragen, ab mit solchen, die nur mit *Cl*-Atomen besetzt sind; dieser Unterschied läßt keine vollständige Auslöschung der ungeraden Ordnungen zu.

Auch an den mit spektral inhomogener Strahlung an Steinsalz gewonnenen Interferenzbildern haben die Herren Bragg diese Anordnung der Atome geprüft; wenn gleich dies Verfahren keine so gute

Probe auf die Richtigkeit ergibt, wie das zuerst beschriebene, so kommt man dabei doch auf keinen Widerspruch gegen die besprochene Anordnung.

Ist nun der Bau des Steinsalzes genau bekannt, so fallen damit auch alle Zweifel über den genauen Wert der Gitterkonstanten, welche bisher nur der Größenordnung nach bekannt war. Da auf den Elementarwürfel mit der Seitenlänge $a = AB$ (in Fig. 5) 4 *Na*- und 4 *Cl*-Atome, also 4 Moleküle *NaCl* kommen, ist das Volumen eines Grammoleküls *NaCl*, wenn N die Zahl der Molekeln im Grammolekül bezeichnet, $\frac{N}{4} a^3$. Andererseits berechnet sich dies Volumen als der Quotient aus dem Molekulargewicht m und der Dichte δ. Setzt man nun in der Gleichung

$$\frac{N}{4} a^3 = \frac{m}{\delta} \tag{34}$$

$$m = 23 + 35{,}5 = 58{,}5 \qquad \delta = 2{,}15 \qquad N = 6{,}2 \cdot 10^{23},$$

so folgt[25])

$$a = 5{,}60 \cdot 10^{-8} \text{ cm}.$$

Mit Hilfe dieses Wertes sind die in Nr. 5 angegebenen Wellenlängen der charakteristischen Linien von Platin usw. berechnet. Die am wenigsten sichere der hier benutzten Zahlen ist das N, das man nur auf etwa 8 Proz. genau kennt. Infolgedessen beträgt die Genauigkeit aller dieser Zahlenangaben ungefähr 2 Proz.

Eine scharfe Prüfung dieser Messung liegt in dem Vergleich zwischen den Gitterkonstanten verschiedener Kristalle, den man ziehen kann, indem man dieselbe homogene Röntgenstrahlung an ihnen spiegelt. Das Interferenzmaximum B_2 in Fig. 3, Kurve I z. B. liegt beim Steinsalz, auf welches sich die Figur bezieht, bei $\varphi = 78^0 48'$, beim Sylvin hingegen bei $\varphi = 79^0 48'$. Nach (20) müssen sich die Gitterkonstanten beider Kristalle umgekehrt wie die Kosinus der zugehörigen Winkel verhalten; man findet für dies Verhältnis den Wert 0,896. Berechnet man hingegen die Gitterkonstante a des Sylvins nach (34) mit $m = 74{,}5$ und $\delta = 1{,}97$, so findet man dafür $6{,}25 \cdot 10^{-8}$, also wiederum für das Verhältnis beider Gitterkonstanten 0,896.

Der Begriff des Moleküls verliert nach diesen Modellen für das feste *NaCl* und *KCl* jede Bedeutung. Jedes *Cl*-Atom hat vier Metallatome in genau gleichem Abstand von sich. Dies paßt gut zu Werners Theorie der „Nebenvalenzen".

Dem Diamant geben die Herren Bragg einen Bau, bei welchem

zum Elementarwürfel außer dem Atom in der Ecke unten vorn rechts noch 3 Atome in den Mitten der Würfelflächen gehören, sowie 4 andere, die aus den genannten durch eine Verschiebung um $^1/_4\ (\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2 + \mathfrak{a}_3)$ hervorgehen (Fig. 6). Die Vektoren $\mathfrak{r}$ sowie die Brüche ϑ haben die Werte:

		für (100)	für (110)	für (111)
$\mathfrak{r}^{(1)} = \frac{1}{2}(\mathfrak{a}_2 + \mathfrak{a}_3)$	$\vartheta^{(1)} =$	0	$\frac{1}{2}$	1
$\mathfrak{r}^{(2)} = \frac{1}{2}(\mathfrak{a}_3 + \mathfrak{a}_2)$	$\vartheta^{(2)} =$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1
$\mathfrak{r}^{(3)} = \frac{1}{2}(\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2)$	$\vartheta^{(3)} =$	$\frac{1}{2}$	1	1
$\mathfrak{r}^{(4)} = \frac{1}{4}(\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2 + \mathfrak{a}_3)$	$\vartheta^{(4)} =$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$
$\mathfrak{r}^{(5)} = \frac{1}{4}(\mathfrak{a}_1 + 3\mathfrak{a}_2 + 3\mathfrak{a}_3)$	$\vartheta^{(5)} =$	$\frac{1}{4}$	1	$\frac{7}{4}$
$\mathfrak{r}^{(6)} = \frac{1}{4}(3\mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}_2 + 3\mathfrak{a}_3)$	$\vartheta^{(6)} =$	$\frac{3}{4}$	1	$\frac{7}{4}$
$\mathfrak{r}^{(7)} = \frac{1}{4}(3\mathfrak{a}_1 + 3\mathfrak{a}_2 + \mathfrak{a}_3)$	$\vartheta^{(7)} =$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{7}{4}$

Bei der Spiegelung an (100) wird der Ausdruck (33)

$$4\,|\Psi|^2 \left|1 + 2\cos\frac{1}{2}n\pi + e^{n\pi i}\right|^2$$

für die Fläche (110)

$$16\,|\Psi|^2 |1 + e^{n\pi i}|^2$$

und schließlich für (111)

$$16\,|\Psi^2| \left|1 + e^{\frac{1}{2}n\pi i}\right|^2.$$

Bei Unterdrückung des Faktors $32\,|\Psi|^2$ wird dann die Intensität der Interferenzen verschiedener Ordnung durch die folgende Tabelle angegeben:

n	(100)	(110)	(111)
1	0	0	1
2	0	2	0
3	0	0	1
4	2	2	2
5	0	0	1
6	0	2	0

Die Spiegelungskurven an den genannten Flächen zeigen tatsächlich genau dies Verhalten; desgleichen läßt sich die Intensitätsverteilung im dreizählig-symmetrischen Interferenzbild am Diamant damit in Übereinstimmung bringen. Daß die in der Figur als Punkte gezeichneten Gebilde wirklich einzelne Atome und nicht etwa Komplexe mehrerer Atome darstellen, ergibt der Vergleich der Gitterkonstanten des Diamants mit der des Steinsalzes aus dem Spiegelungswinkel einer homogenen Röntgenstrahlung; demnach ist für Diamant

$$a = 3{,}53 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

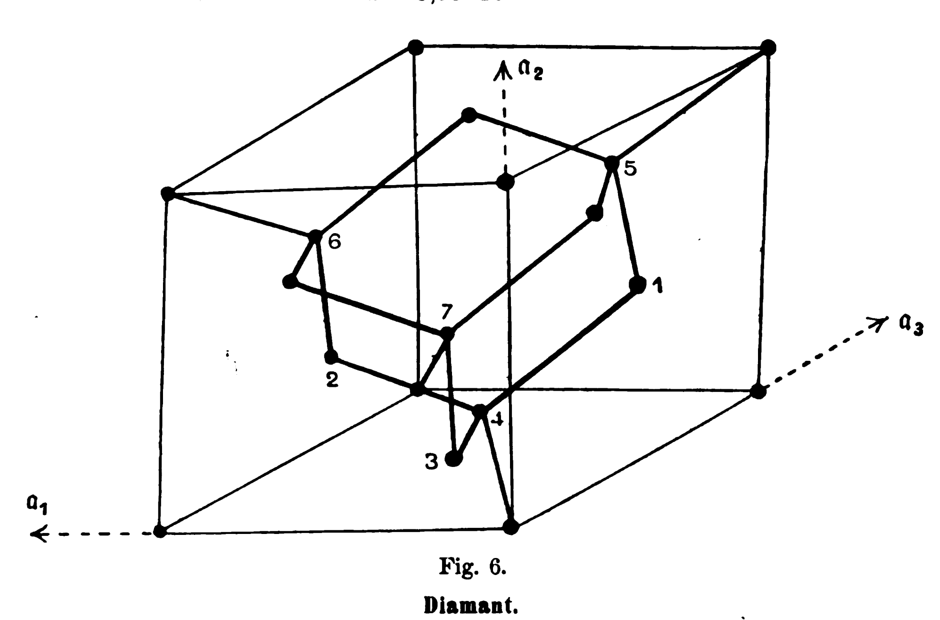


Fig. 6.
Diamant.

Genau denselben Wert findet man aber aus der Gleichung

$$\frac{N}{8} a^3 = \frac{m}{\delta} \qquad (m = 12,\ \delta = 3{,}51),$$

in welcher beide Seiten das Volumen eines Grammatoms ausdrücken, die linke unter der Voraussetzung, daß auf jeden Elementarwürfel 8 Atome Kohlenstoff kommen.

Fig. 7 ist eine Abbildung des räumlich ausgeführten Diamantmodelles. Die Flächen (111) liegen horizontal; die Strecke AB ist eine Diagonale einer Würfelfläche und entspricht somit einer Länge von $3{,}53 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{2} = 5{,}00 \cdot 10^{-8}$ cm. Man erkennt hier besonders gut

als Grund für das Verschwinden der Interferenzen zweiter Ordnung bei (111) die Aufeinanderfolge horizontaler Ebenen in Abständen, die sich wie 1 : 3 verhalten, was einem Wert $\vartheta = \frac{1}{4}$ entspricht.

Die Verbindungsstäbe in Fig. 7, welche auch schon in Fig. 6 gezeichnet sind, stehen natürlich in keinerlei Zusammenhang mit Interferenzerscheinungen. Von jedem Atom gehen deren vier nach den Ecken eines regelmäßigen Tetraeders aus, in dessen Mittelpunkt das

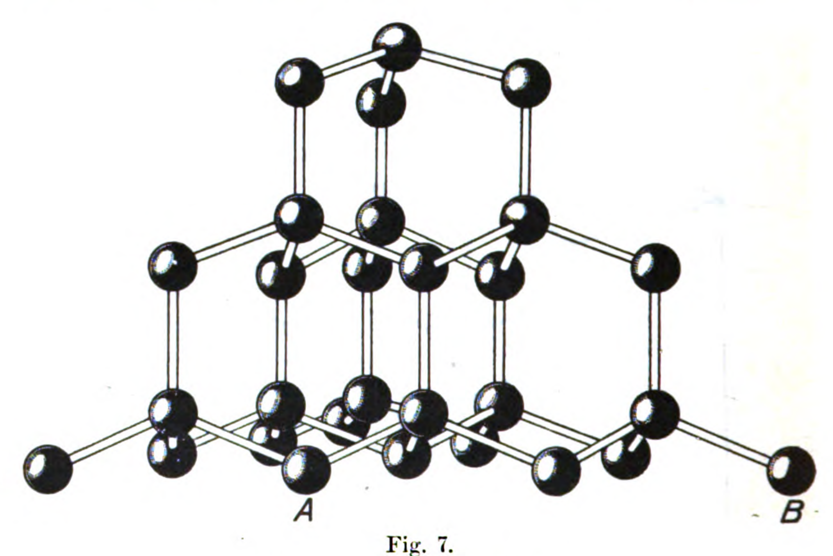


Fig. 7.

Diamant. AB = 5,00 · 10^{-8} cm.

Atom liegt. Schon längst schreibt die Chemie dem Kohlenstoffatom vier in dieser Art räumlich verteilte Valenzen zu. Wir sehen hier, wie auch im Diamant jedes Atom mit seinen vier Valenzen an vier gleich weit von ihm entfernte Atome gebunden ist. Noch darüber hinaus erkennt man, daß der Ring aus je sechs Kohlenstoffatomen, welcher für Cyklohexan und seine Derivate charakteristisch ist, sich schon im Diamant vorgebildet findet.

Modelle, wie wir sie hier für *NaCl*, *KCl* und Diamant kennen gelernt haben, sind chemische Konstitutionsformeln im vollkommensten Sinne des Wortes. Man erkennt hieran die große Bedeutung dieser Ergebnisse nicht nur für die Mineralogie, sondern auch für die Chemie.

III. Die Form der Interferenzpunkte.

Zum Schluß sei noch der Hinweis auf eine Eigentümlichkeit gestattet, welche man fast immer bei den Interferenzbildern beobachtet, wenn man einen dünnen Kristallschliff mit einem sehr eng abgeblendeten Röntgenstrahlenbündel durchleuchtet. Man beobachtete dann statt der Interferenzpunkte meist Striche, welche, wenn die photographische Platte zum einfallenden Strahl senkrecht stand, tangentiell, d. h. senkrecht zum Fahrstrahl vom Mittelpunkt der Figur nach ihrem Orte, gerichtet sind. Andere Formen kommen gelegentlich dadurch heraus, daß das einfallende Bündel sehr breit oder der Kristall dick ist; namentlich letzteres hat aus naheliegenden geometrischen Gründen eine radiale Verlängerung der Interferenzpunkte zur Folge. Könnte man in einem auf unendlich eingestellten Fernrohr beobachten, so würden derartige Nebenumstände die Form nicht mehr beeinflussen. So aber müssen wir mit der photographischen Platte in eine gegen die sonstigen Abmessungen große Entfernung vom Kristall gehen, um den Erfolg zu beobachten.

Der Versuch zeigt[26]), daß diese Länglichkeit mehr und mehr schwindet, wenn man die Strahlungsquelle, die Antikathode der Röntgenröhre, vom Kristall entfernt. Die Länglichkeit muß danach von der Krümmung der einfallenden Wellen abhängen, und bei der Kleinheit der Wellenlänge ist ja auch von vornherein ein Einfluß der Krümmung wahrscheinlich. Daß dieser Einfluß gerade in der beobachteten Länglichkeit besteht, kann man sich leicht klar machen, wenn man annimmt (was mit hinreichender Annäherung stets zulässig ist), daß die einfallenden Strahlen eine kristallographisch mögliche Richtung haben. In diese verlegen wir dann einen der Grundvektoren, durch die wir das Raumgitter dargestellt haben, etwa $\mathfrak{a}_1$. Wir denken dabei wiederum an ein einfaches Raumgitter und an ruhende Atome; beide Annahmen sind ohne Einfluß auf das Ergebnis unserer Überlegung.[24])

Der Ausdruck (6) für die Intensität enthält das Produkt dreier Sinusquotienten. Der erste davon entspricht der Interferenz von Gitterelementen, welche auf einer geraden Linie parallel $\mathfrak{a}_1$ angeordnet sind. Die beiden anderen geben den Interferenzeffekt eines in der Ebene der Vektoren $\mathfrak{a}_2$ und $\mathfrak{a}_3$ gelegenen Kreuzgitters. Ein sichtbares Maximum entsteht, wo ein Kreuzgitterspektrum einem der Kreise hinreichend nahe liegt, auf welchem der erste Sinusquotient seine Maxima hat.

Der Ausdruck (6) beruht aber durchaus auf der Annahme, daß ebene Wellen einfallen. Treten Kugelwellen an deren Stelle, so wird

er ersetzt durch einen Ausdruck, in welchen wiederum als Faktoren auftreten erstens ein Term, herrührend von parallel zu $\mathfrak{a}_1$ angeordneten Gitterelementen, zweitens ein Term, der den Kreuzgittereffekt angibt. Aber die Maxima des letzten Termes sind nicht mehr so scharf wie früher; die Kreuzgitterspektren haben sich verbreitert. Ihre ursprüngliche Schärfe war ja dadurch bedingt, daß zwischen je zwei interferierenden Wellen in einem unendlich weit entfernten Aufpunkte genau die gleiche Phasendifferenz bestand; dies ist aber jetzt nicht mehr der Fall. Dagegen bleiben die Interferenzmaxima, welche von parallel zu $\mathfrak{a}_1$, d. h. parallel zur Fortpflanzungsrichtung der Welle angeordneten Gitterelementen herrühren, so scharf wie zuvor. Für sie hat die Krümmung offenbar keinen Einfluß. Sichtbare Helligkeit wird nun dort auftreten, wo die Kreise, welche die scharfen Maxima des ersten Terms enthalten, die verbreiterten Kreuzgitterspektren schneiden. Es leuchtet ein, daß dabei die beobachtete Länglichkeit der Flecke herauskommt.

Anmerkungen.

1) H. Haga und C. H. Wind, Amsterdamer Akademie 1899 und 1902; Wied. Ann. **68**, 884, 1899 und Ann. d. Phys. **10**, 305, 1903; Zusammenstellung der beiden ersten Arbeiten in Archives Néerlandaises (2) **8**, 412, 1903.
B. Walter, Phys. Zeitschr. **3**, 137, 1902.
B. Walter und R. Pohl, Ann. d. Phys. **25**, 715, 1908 und **29**, 331, 1909. Über die Ausmessung der Beugungsbilder siehe P. P. Koch, Ann. d. Phys. **38**, 507, 1912. Über die Ermittelung der Impulsbreite (Größenordnung der Wellenlänge) A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **38**, 473, 1912. Eine Zusammenfassung findet sich bei R. Pohl, Die Physik der Röntgenstrahlen, Braunschweig 1912, S. 23f.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. **18**, 919, 1905. Vgl. auch R. Pohl a. a. O., S. 21.

3) W. Friedrich, P. Knipping und M. Laue, Sitz.-Ber. München 1912, S. 303; Ann. d. Phys. **41**, 971, 1913.

4) Vgl. z. B. M. Abraham, Theorie der Elektrizität II, zweite Auflage, Leipzig und Berlin 1908, § 8 und 9.

5) Vgl. z. B. Paul Drude, Lehrbuch der Optik, dritte Auflage, Leipzig 1912, S. 201, Gleichung 70.

6) Nur das Maximum, welches durch $h_1 = h_2 = h_3 = 0$ bestimmt ist, tritt stets auf, es liegt aber in der Richtung des einfallenden Strahles und wird von diesem verdeckt.

7) P. P. Ewald, Phys. Zeitschr. **14**, 465, 1913.

8) Vgl. z. B. E. Budde, Tensoren und Dyaden im dreidimensionalen Raum, Braunschweig 1914, S. 3.

9) Wir verstehen unter $(\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3) = (\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_3) = (\mathfrak{a}_3 \mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2) = (\mathfrak{a}_1 [\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3])$ usw. das skalare Produkt aus $\mathfrak{a}_1$ und dem Vektor $[\mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3]$; es gibt abgesehen vom Vorzeichen das Volumen des Parallelepipedes aus $\mathfrak{a}_1 \mathfrak{a}_2 \mathfrak{a}_3$ an.

10) Bei hexagonalen Kristallen gibt man bekanntlich jeder Netzebene vier Indizes η_1, η_2, η_3, η_c, von denen sich die drei ersteren, deren Summe Null ist, auf die drei Nebenachsen, der vierte aber auf die Hauptachse beziehen. Ganz entsprechend hat dann ein Interferenzpunkt vier Ordnungszahlen h_1, h_2, h_3, h_c, welche sich wie die Indizes η verhalten, und es ist $h_1 + h_2 + h_3 = 0$.

11) Beim Licht lautet diese Bedingung freilich $\left(n + \frac{1}{2}\right)\lambda = 2d\cos\varphi$, weil sich die Spiegelungen an den beiden Grenzflächen dadurch unterscheiden, daß bei der einen ein Phasensprung π eintritt. Hier hingegen fällt dieser Unterschied fort.

12) W. L. Bragg, Proc. Soc. Cambridge Phil. Soc. **17**, 43, 1913.
W. H. u. W. L. Bragg, Proc. Royal Soc. 1913, S. 88 und 428.
H. G. J. Moseley und C. G. Darwin, Phil. Mag. **26**, 210, 1913.

13) Siehe z. B. C. B. Barkla, Phil. Mag. **22**, 396, 1911, oder R. Pohl, Die Physik der Röntgenstrahlen, Braunschweig 1912, Kap. 5.

14) H. G. J. Moseley, Phil. Mag. **26**, 1024, 1913.

15) T. Terada, Tokyo Math.-phys. Soc. **7**, 60, 1913.

16) E. Wagner, Phys. Zeitschr. **14**, 1232, 1913.

17) P. Debye, Ann. d. Phys. **43**, 49, 1914.

18) P. Debye, Verhandl. d. D. Phys. Ges. **15**, 678 und 738, 1913.

19) de Broglie, Le Radium **10**, 186, 1913.

20) M. v. Laue u. J. Steph. van der Lingen, Phys. Zeitschr. **15**, 75, 1914,

21) M. v. Laue u. F. Tank, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 1914.

22) A. Einstein, Ann. d. Phys. **22**, 180, 1907.

23) Norman Shaw, Phil. Mag. **26**, 190, 1913.

24) M. v. Laue, Ann. d. Phys. **42**, 1561, 1913.

25) Vgl. M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung, Leipzig 1913, S. 166, und Landolt-Börnstein, Tabellen, 4. Aufl., Berlin 1912, S. 146.

26) M. v. Laue u. F. Tank, Ann. d. Phys. **41**, 1003, 1913.

Die Reflexion der Röntgenstrahlen.

Von **W. L. Bragg.**

Mit 17 Figuren.

Literatur.

1) W. Friedrich, P. Knipping und M. Laue, Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. Münch. Ber. 1912, S. 303.
2) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6) **26**, 256—265, 1888.
3) W. L. Bragg, The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal. Proc. Cambridge Phil. Soc. **17** (1), 43, 1913.
4) G. Wulff, Über die Kristallröntgenogramme. Phys. Zeitschr. **14**, 217, 1913.
5) G. Wulff und N. Uspenski, Über die Beschaffenheit der Maxima bei der Interferenz der X-Strahlen. Phys. Zeitschr. **14**, 783—787, 1913.
6) M. Laue, Kritische Bemerkungen zu den Deutungen der Photogramme von Friedrich und Knipping. Phys. Zeitschr. **14**, 421—423, 1913.
7) W. H. Bragg and W. L. Bragg, The Reflection of X-rays by Crystals. Proc. Roy. Soc. (A) **88**, 428, 1913.
8) H. G. J. Moseley and C. G. Darwin, The Reflection of the X-rays. Phil. Mag. (6) **26**, 210, 1913.
9) W. L. Bragg, The Structure of some Crystals as indicated by their Diffraction of X-rays. Proc. Roy. Soc. (A) **89**, 248, 1913.
10) W. H. Bragg, The Reflection of X-rays by Crystals. Part II. Proc. Roy. Soc. (A) **89**, 246, 1913.
11) W. H. Bragg and W. L. Bragg, The Structure of the Diamond. Proc. Roy. Soc. (A) **88**, 277, 1913.
12) W. H. Bragg, The Influence of the Constituents of the Crystal on the Form of the Spectrum in the X-ray Spectrometer. Proc. Roy. Soc. (A) **89**, 430, 1914.
13) H. G. J. Moseley, The High-Frequency Spectra of the Elements. Phil. Mag. (6) **26**, 1024, 1913.
14) J. Herweg, Über das Spektrum der Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 555—556, 1913; **16**, 73—78, 1914.
15) M. de Broglie, Sur la spectroscopie des rayons de Röntgen. C. R. **158**, 177, 1914; s. auch: C. R. **157**, 924, 1413, 1913; Journ. de Phys., 1914, S. 113.
16) Georges Friedel, Sur la diffraction des rayons Röntgen par les cristaux. Bull. Soc. franç. de Minéralogie **36**, 211, 1913.
17) W. Lawrence Bragg, The Analysis of Crystals by the X-ray Spectrometer. Proc. Roy. Soc. (A) **89**, 468, 1914.
18) W. H. Bragg, The X-ray Spectra given by Crystals of Sulphur and Quartz. Proc. Roy. Soc. (A) **89**, 575, 1914.
19) P. Debye, Über den Einfluß der Wärmebewegung auf die Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 678, 1913.

20) C. G. Darwin, The Theory of X-ray Reflection. Phil. Mag. (6), 28, 1914.

Einleitung.

Seit Laue, Friedrich und Knipping (1) im Juli 1912 ihre Versuche über die Beugung von Röntgenstrahlen durch Kristalle veröffentlicht haben, hat sich der neue Gegenstand mit größter Schnelligkeit entwickelt. In seiner ersten Arbeit hat Laue gezeigt, daß die Erscheinungen, die auftraten, wenn ein schmales Röntgenstrahlenbündel auf einen Kristall auffiel, der Beugung sehr kurzer elektromagnetischer Wellen durch ein dreidimensionales Gitter zugeschrieben werden müssen. Die Wellen sind die Röntgenstrahlen, das Gitter ist das Raumgitter. das die Kristallographen aus theoretischen Gründen als die Grundlage der Kristallstruktur ansehen. Die Erwägung, daß man die Wellenlänge der Röntgenstrahlen als von der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-9} cm annimmt, und daß die Atome in einem Kristall durch Abstände von der Größenordnung 10^{-8} cm voneinander getrennt sind, gab Laue den Gedanken ein, nach Beugungserscheinungen zu suchen, wenn Röntgenstrahlen auf einen Kristall fallen. Als Friedrich und Knipping den Versuch anstellten, fanden sie sogleich den gesuchten Effekt.

Es stellte sich alsbald heraus, daß es eine einfache andere Möglichkeit gab, die von Laue gefundenen Beugungseffekte zu betrachten; man konnte sie auf spiegelnde Reflexion der Röntgenstrahlen an den Netzebenen der Kristallstruktur zurückführen. Es wurde dargetan, daß eine Fläche eines Kristalls Röntgenstrahlen so zu reflektieren vermochte, als ob sie ein Spiegel wäre, obwohl der Effekt kein Oberflächeneffekt war, sondern im Innern des Kristallkörpers stattfand. Diese neuen Entdeckungen haben der Forschung ein gewaltiges Feld erschlossen, und die bereits gewonnenen Ergebnisse versprechen uns einen tiefen Einblick in das Wesen der Röntgenstrahlen, den Bau der Atome und den Bau der Kristalle. In erster Linie ist es nunmehr möglich, die Wellenlänge jedes homogenen Röntgenstrahlenbündels genau zu messen und die Röntgenstrahlenspektren von Elementen ebenso leicht zu erhalten, wie man ihre Licht-Emissionsspektren findet. Bereits hat man auf diese Weise die Spektren eines nicht geringen Teiles der Elemente untersucht, und es hat sich ergeben, daß die Untersuchung im Zusammenhange mit der Anordnung der Elemente im periodischen System das denkbar größte Interesse bietet. Zweitens läßt sich der Mechanismus der Zerstreuung der Röntgenstrahlen durch Atome von einem neuen Gesichtspunkt aus untersuchen. Ferner besteht die Hoffnung, daß einiges Licht auf die Schwingungen der Atome in Kristallen

unter dem Einfluß der Wärme fallen wird, und in der Tat wird es mit ziemlicher Sicherheit möglich sein, die mittlere Amplitude dieser Schwingungen zu messen. Schließlich hat es sich als möglich erwiesen, die Struktur vieler einfacher Kristalle zu ermitteln, und in dem Maße, wie unser Wissen vom Mechanismus der Beugung wächst, können wir Kristalle von immer komplizierterer Bauart analysieren.

Die Verfahren, nach denen wir diese Probleme angreifen können, lassen sich roh in zwei Klassen zerlegen. Wir können entweder irgendein Verfahren zur gleichzeitigen Beobachtung des gesamten Beugungsmusters benutzen, das entsteht, wenn Röntgenstrahlen auf ein Kristallstück auffallen, oder wir können eines der gebeugten Strahlenbündel aussondern, das an einer besonderen Gruppe von Netzebenen der Kristallstruktur reflektiert wird, und können dieses unter verschiedenen Verhältnissen untersuchen. Von Versuchen der letzteren Art soll in der vorliegenden Veröffentlichung die Rede sein.

Erster Abschnitt.

Der Mechanismus der Reflexion.

In seiner ersten Veröffentlichung (1) über die Beugung der Röntgenstrahlen durch Kristalle hat Laue eine mathematische Behandlung des Gegenstandes gegeben. Der Kristall wird dabei als eine Gruppe beugender Punkte im Raume idealisiert, und zwar sind diese Punkte auf dem denkbar einfachsten dreidimensionalen Gitter, einem Raumgitter, angeordnet. Den Raum muß man sich durch drei Gruppen von Ebenen in Parallelepipede zerlegt denken, und zwar besteht jede dieser Gruppen aus Ebenen, die untereinander parallel und äquidistant sind; die beugenden Punkte liegen in den Ecken dieser Parallelepipede.

Wir wollen nun irgendeine besondere Form eines Raumgitters annehmen und wollen einen Wellenzug von der Wellenlänge λ betrachten, der in einer bestimmten Richtung über das Gitter hingeht. In dem einfachen Falle, den Laue gewählt hat, ist das Gitter derartig, daß das Elementarparallelepiped seiner Struktur nach ein kleiner Würfel von der Kantenlänge a ist, und die einfallende Strahlung schreitet in einer zu einer Würfelkante parallelen Richtung fort. Wenn der Wellenzug über den Kristall hingeht, beugt jeder der Punkte den Wellenzug, und wir haben somit eine sehr große Anzahl miteinander interferierender gebeugter Wellenzüge.

Laue betrachtete die Beugungen der Wellen, die in einer Richtung $\alpha\beta\gamma$ fortschreiten, wo α, β, γ die Richtungskosinusse des ge-

beugten Strahles in bezug auf orthogonale und zu den Würfelkanten der Struktur parallele Achsen sind. Die einfallenden Röntgenstrahlen sind parallel zu den Achsen des orthogonalen Koordinatensystems. Das grundlegende Ergebnis seiner Analyse läßt sich kurz folgendermaßen aussprechen: Nennen wir die Kante des Elementarwürfels der Struktur a und die Wellenlänge der Röntgenstrahlen λ, so müssen gewisse Bedingungen erfüllt sein, damit sämtliche gebeugte Wellen in der Richtung $\alpha\beta\gamma$ in Phase übereinstimmen. Diese Bedingungen sind

$$a\alpha = h_1 \lambda,$$
$$a\beta = h_2 \lambda,$$
$$a(1-\gamma) = h_3 \lambda,$$

wo h_1, h_2, h_3 beliebige ganze Zahlen sind.

Wollen wir sehen, was diese Bedingungen bedeuten, so ist a die Entfernung in der Richtung x zwischen einem gegebenen Punkte und seinen Nachbarn. Einander entsprechende Teile des einfallenden Wellenzuges erreichen diese beiden Punkte in demselben Augenblick, aber in der Richtung $\alpha\beta\gamma$ werden die Wellen in Phase voneinander verschieden sein, weil die zu durchlaufende Weglänge im einen Falle um die Größe $a\alpha$ größer ist als im anderen. Wenn indessen dieser Unterschied in der Weglänge gleich einer ganzen Anzahl von Weglängen, $h_1\lambda$, ist, so werden sich die Wellen gegenseitig verstärken, und somit werden die von irgendeinem Punkte kommenden Wellen in derselben Phase sein wie die von allen seinen Nachbarn in der x-Richtung kommenden. Wenn alle drei Bedingungen erfüllt sind, so werden sich, wie wir sehen, in der Richtung $\alpha\beta\gamma$ die gebeugten Wellenzüge von allen Punkten her gegenseitig verstärken, und mithin ist in dieser Richtung ein Maximum der gebeugten Energie zu erwarten. Durch den Nachweis, daß dies bei der Zinkblende der Fall war, bewies Laue, daß bei den Erscheinungen, die er untersuchte, zweifellos die Beugung seitens des Kristalls mitspielte.

Bei der Untersuchung der Laueschen Ergebnisse verfielen mehrere Forscher unabhängig voneinander auf eine andere Art, die Beugung zu erklären. Wir können diesen Gesichtspunkt als den „Reflexionsgesichtspunkt" bezeichnen. Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als hätte er keinerlei Zusammenhang mit der Theorie, die wir soeben betrachtet haben, aber in Wirklichkeit ist er die unmittelbare Folgerung aus ihr.

Wenn wir ein Raumgitter betrachten, wie wir es definiert haben, so folgt unmittelbar aus seiner geometrischen Struktur, daß die Punkte des Gitters in parallelen Ebenen angeordnet werden können. Diese Ebenen heißen „Netzebenen" der Struktur, weil die in ihnen liegenden

Punkte eine netzartige Anordnung haben. Es gibt eine unendliche Zahl von Möglichkeiten, diese Ebenen auszuwählen, wir wollen aber annehmen, daß wir an irgendeiner von ihnen festhalten, bei welcher die Ebenen im Vergleich zu anderen derartigen Gruppen von Ebenen dicht mit Punkten besetzt sind und weit auseinander liegen. Wie leicht ersichtlich sein wird, bleibt das Produkt aus der Entfernung von einer Ebene zur anderen und der Anzahl der Punkte auf der Flächeneinheit auf jeder Ebene konstant, einerlei wie wir die Ebene wählen. Wir wollen die Entfernung von einer Ebene zur anderen d nennen.

Wenn eine Welle auf eine dieser Ebenen auffällt, so beugt jeder Punkt in der Ebene eine Teilwelle. Die Huyghenssche Konstruktion für eine reflektierte Welle lehrt, daß alle diese Teilwellen eine gemeinsame Wellenfront berühren, die sich so verhält, als ob sie an der Ebene reflektiert worden wäre, auf der die Punkte angeordnet sind. Jede Netzebene des Kristalls vermag einen gewissen Anteil von jeder über sie hingehenden Welle zu reflektieren. Wenn wir den ganzen Kristall betrachten, so bietet er den einfallenden Wellen eine Reihe äquidistanter und paralleler reflektierender Ebenen dar, und das Problem der Reflexion des Lichtes seitens eines solchen Systems ist uns bereits vertraut.

Kristalle von chlorsaurem Kali zeigen häufig eine sehr merkwürdige Erscheinung. Sie reflektieren analoge Farben, wie man sie bei dünnen Häutchen erhält, aber sehr glänzend und rein. Diese Farben sind von Stokes untersucht worden, der fand, daß sie von einer periodischen Spaltung in einer Reihe äquidistanter Ebenen herrühren. Die Ebene, in der diese Spaltung erfolgt, bildet eine Unstetigkeit in dem Medium, und ein sehr kleiner Teil des auf die Ebene fallenden Lichtes wird reflektiert. Wenn weißes Licht auf den Kristall fällt, vereinigen sich diese Zwillingsebenen, um es in das Innere des Kristalls hinein zu reflektieren. Es ist eine sehr auffallende Eigentümlichkeit der Reflexion beim Auffallen weißen Lichtes auf den Kristall, daß das reflektierte Licht bei irgendeinem Einfallswinkel so rein ist, daß man es fast monochromatisch nennen kann. Beispielsweise kann der Kristall eine Bande im gelben Teile des Spektrums reflektieren, deren Breite kaum größer ist als der Abstand zwischen den gelben Quecksilberlinien.[1]) Lord Rayleigh hat den Gegenstand mathematisch behandelt und gezeigt, daß wir in dem Kristall eine regelmäßige Wiederholung

---

1) Siehe R. W. Wood, Physical Optics, S. 161.

nahezu äquidistanter Zwillingsebenen annehmen müssen. „Bei jedem Einfallswinkel gibt es eine besondere Wellenlänge, für welche die Phasen der verschiedenen Reflexionen untereinander übereinstimmen. Die Auswahl des Lichtes einer besonderen Wellenlänge würde somit nach demselben Prinzip erfolgen wie in Beugungsspektren und würde einen hohen Vollkommenheitsgrad erreichen können."

Die besonderen Merkmale der Reflexion sind sonach folgende: Wenn weißes Licht auf den Kristall auffällt, wird es von einer Gruppe paralleler Ebenen im Innern des Kristalls reflektiert und nicht von irgendeiner einzelnen Fläche. Das reflektierte Licht kommt einem monochromatischen Strahlenbündel nahe. Das weiße Licht geht durch den Kristall unverändert hindurch, davon abgesehen, daß sein Spektrum von einer dunklen Bande durchquert wird, welche dem Licht entspricht, das reflektiert worden ist.

Die Analogie zwischen diesem Effekt und der Beugung eines Röntgenstrahles durch einen Kristall liegt auf der Hand. In dem Kristall haben wir eine Gruppe von Netzebenen, die parallel und äquidistant sind, und von denen jede einzelne einen Bruchteil jeder über sie hingehenden Welle beugt. Im Innern des Kristalls wird daher die Reflexion eines Teiles des Röntgenstrahlenbündels erfolgen. Wenn wir annehmen, daß die einfallenden Röntgenstrahlen weißem Licht insofern entsprechen, als sie sämtliche Wellenlängen enthalten und ein kontinuierliches Spektrum besitzen, wird jede Gruppe von Netzebenen in dem Kristall eine schmale Bande des Spektrums reflektieren. Wenn ein schmales Röntgenstrahlenbündel auf einen kleinen Kristall als Ganzes auffällt, reflektieren die verschiedenen Netzebenensysteme des Kristalls die Strahlen, und wir haben dann eine Reihe reflektierter Strahlenbündel, die sich von dem Kristall aus nach allen Richtungen hin ausbreiten.

Die Reflexion unterscheidet sich von jener am Kaliumchloratkristall dadurch, daß bei letzterem nur eine Gruppe von Ebenen vorhanden ist, in denen der Kristall sich spaltet. Auf der anderen Seite ist eine unendliche Anzahl von Netzebenengruppen vorhanden, deren jede theoretisch eine schmale Bande der einfallenden Röntgenstrahlung reflektiert. In der Praxis braucht man nur eine begrenzte Anzahl dieser Reflexionen zu berücksichtigen. Die übrigen sind zu schwach, um wahrnehmbar zu sein.

Die Ansicht, daß die Flecken, die Laue in seinen Photogrammen erhielt, auf der Reflexion der Röntgenstrahlen beruhen, ist von W. L. Bragg aufgestellt worden (3). Es ist dargetan worden, daß,

wenn wir eine Gruppe von Ebenen haben, die gleichmäßig mit einem gegenseitigen Abstande d im Raume verteilt sind, und wenn ein Impuls auf diese Gruppe von Ebenen unter einem zwischenliegenden Winkel θ auffällt, daß dann ein regelmäßiger Zug von Pulsen reflektiert werden wird. Der Abstand zwischen den Pulsen in dem Zuge ist gleich $2d\sin\theta$; wenn wir daher auf den reflektierten Zug die Fouriersche Zerlegung anwenden, wird er in eine Reihe homogener Wellenzüge mit allen durch die Gleichung

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

gegebenen Wellenlängen aufgelöst werden. Wir können die Sachlage so ansehen, als ob der Kristall tatsächlich Licht von diesen Wellenlängen „erzeugte". In ähnlicher Weise findet man zuweilen, daß das von den Kaliumchloratkristallen reflektierte Licht aus einer Reihe schmaler Banden besteht, deren Wellenlängen Submultipla irgendeiner gemeinsamen Größe $2d\sin\theta$ sind.

In der genannten Arbeit wird ferner dargetan, daß die Flecke in dem Originalphotogramm Laues tatsächlich als Reflexionen an den Netzebenen des von ihm benutzten kubischen Zinkblendekristalls angesehen werden können. Wenngleich festgestellt wurde, daß diese Reflexionshypothese nur eine andere Art und Weise ist, das Beugungsproblem zu betrachten, wurde der genaue Zusammenhang zwischen der Analysis von Laue und dem vorstehenden Verfahren nicht verfolgt. Der Zusammenhang ist von Wulff (4) in einer Arbeit ausführlich behandelt worden, die im März 1913 in der Physikalischen Zeitschrift erschienen ist. Laue (6) hat ebenfalls gezeigt, daß die Reflexionshypothese tatsächlich mit seiner eigenen Analysis identisch ist.

Der Zusammenhang zwischen den Methoden der Analysis ist einfach. Um auf die Ergebnisse Laues zurückzugehen, unterscheiden sich Wellen, die von einem Punkte im Anfangspunkte der Koordinaten ausgehen, von jenen, die von seinen Nachbarpunkten längs der drei Achsen ausgehen, in der Richtung $\alpha\beta\gamma$ um h_1 bzw. h_2 und h_3 Wellenlängen. Wenn wir um l Punkte in der Richtung parallel zur x-Achse, um m Punkte in der Richtung parallel zur y-Achse und um n Punkte in der Richtung parallel zur z-Achse vorwärts gehen, gelangen wir schließlich zu einem Punkte, den wir (l, m, n) nennen können. Wenn die Gleichung

$$lh_1 + mh_2 + nh_3 = 0$$

gilt, wird der Punkt mit dem Anfangspunkte in Phase sein. Alle Punkte (l, m, n), welche dieser Bedingung genügen, liegen in einer Ebene, und diese Ebene hat die kristallographischen Indizes $(h_1\, h_2\, h_3)$.

Wir sehen daher, daß, da alle Punkte in dieser Ebene Wellen in derselben Ebene aussenden, die Ebene $(h_1 h_2 h_3)$ die einfallende Welle reflektiert.

Die Arbeit, in der der Reflexionsgedanke ausgesprochen wurde, wurde im November 1912 in der Philosophical Society zu Cambridge vorgetragen. Im Dezember 1912 veröffentlichte W. L. Bragg in „Nature" einen Brief, in dem er einige Versuche beschrieb, bei denen die Reflexion von Röntgenstrahlen unmittelbarer beobachtet wurde. Ein schmales Röntgenstrahlenbündel fiel unter kleinem Einfallswinkel (etwa 5 bis 10^0) auf ein Glimmerstück, und hinter den Glimmer wurde in ungefähr 6 cm Entfernung eine photographische Platte gestellt. Als die Platte entwickelt wurde, zeigte sie die Spur eines starken durchgelassenen Strahlenbündels sowie eines schwachen Bündels, das offenbar von der Glimmeroberfläche reflektiert worden war. Daß dieses letztere Strahlenbündel den Gesetzen der Reflexion gehorchte, wurde durch Beobachtung der Verschiebung des Flecks auf der photographischen Platte bei Veränderung des Einfallswinkels der einfallenden Strahlen festgestellt. Als Reflektor wurde Glimmer gewählt, weil es wahrscheinlich schien, daß die Spaltebenen des Glimmers dicht gepackten Netzebenen des Kristalls entsprächen. Spätere Versuche haben gezeigt, daß viele andere Kristalle einen stärkeren Effekt ergeben haben würden, wenn man sie an Stelle des Glimmers benutzt hätte.

Fast zur gleichen Zeit erschien in „Nature" ein Brief von Barkla und Martyn[1]) mit der Ankündigung, daß diese Forscher dieselbe Erscheinung entdeckt hätten. Dieser Brief bestätigte die Ansicht, daß die Röntgenstrahlung an den Netzebenen einer Kristallstruktur reflektiert wird. Die Stärke der Reflexion, die Barkla und Martyn erhielten, veranlaßte sie zu der Voraussage, daß es sich wahrscheinlich als möglich erweisen würde, die durch sie erzeugte Ionisierung nachzuweisen. Die Reflexion ist von vielen anderen Forschern beobachtet worden. Mehrere Forscher haben gefunden, daß die von Steinsalz und anderen Kristallen reflektierten Flecke von einer Reihe feiner Linien durchzogen wurden. Barkla und Martyn[2]) sahen sich zu der Annahme veranlaßt, daß dies Streifen sein könnten, die von monochromatischen Strahlungen mit sehr kurzer Wellenlänge im einfallenden Strahlenbündel herrührten. Solche Streifen haben auch Hupka und Steinhaus[3]) und de Broglie[4]) erhalten. Ihre wahre Natur scheint

1) Barkla and Martyn, Nature, 19. Dez. 1912.
2) Barkla and Martyn, Nature, 13. Febr. 1913.
3) Hupka and Steinhaus, Nature, 6. März 1913.
4) M. de Broglie, Nature, 17. April 1913.

Wulff (5) festgestellt zu haben, der sie auf Strukturunregelmäßigkeiten in dem als Reflektor benutzten Kristall zurückführt. Es ist interessant, zu bemerken, daß Terada[1]) die Möglichkeit gefunden hat, die Fluoreszenz zu beobachten, die der auf einen Bariumplatinzyanürschirm auffallende reflektierte Strahl erregt.

Die Röntgenstrahlen dringen eine so kurze Strecke weit in den Körper des Kristalls ein, daß sie sich verhalten, als würden sie tatsächlich an der Oberfläche des Kristalls selbst reflektiert, obschon in Wirklichkeit die Reflexion an den zur Oberfläche parallelen Netzebenen im Innern des Kristalls erfolgt. Wenn die Röntgenstrahlen auf diese Weise an einer Kristallfläche reflektiert werden, so ist der Prozentsatz der einfallenden Strahlen, der reflektiert wird, viel größer als der jener, der längs irgendeines der ein Lauesches Photogramm bildenden Strahlenbündel gebeugten. Hierdurch wurde ein Versuch ermöglicht, der das größte Interesse bietet, nämlich der Nachweis der durch die gebeugten oder reflektierten Strahlen erzeugten Ionisation.

Die Tatsache, daß diese Strahlen Gase ionisieren, wurde fast gleichzeitig von W. H. Bragg[2]) und von Moseley und Darwin[3]) veröffentlicht. Alles in allem beseitigte das Material, das diese Forscher in betreff der Eigenschaften der gebeugten Strahlen beizubringen vermochten, den letzten Schatten eines Zweifels daran, daß diese Strahlen ihrer Natur nach mit den einfallenden Röntgenstrahlen identisch wären.

Die Möglichkeit, die von den gebeugten Strahlen verursachte Ionisation zu messen, ermöglichte auch genaue quantitative Messungen der Intensität des reflektierten Strahlenbündels unter verschiedenen Bedingungen und war daher von allergrößter Wichtigkeit. Messungen der Intensität des Strahlenbündels mit Hilfe des Eindrucks, den es auf einer photographischen Platte hervorruft, sind dagegen unsicher.

Die Verfahren zur Untersuchung der Reflexion der Röntgenstrahlen zerfallen nunmehr naturgemäß in zwei Arten, in solche, bei denen eine photographische Platte zur Anwendung kommt, und in solche, bei denen die Ionisierungskammer verwandt wird. Wir können solche Instrumente, welche das erstgenannte Hilfsmittel zum Nachweis benutzen, „Röntgenstrahlenspektrographen“ nennen, und solche, die das letztgenannte verwenden, „Röntgenstrahlenspektrometer“. Wir wollen dazu übergehen, das Röntgenstrahlenspektrometer zu betrachten, mit dem die erste Analyse von Röntgenstrahlen ausgeführt worden ist.

1) T. Terada, Nature, 10. April 1913.
2) W. H. Bragg, Nature, 23. Jan. 1913.
3) Moseley and Darwin, Nature, 30. Jan. 1913.

Zweiter Abschnitt.

Das Röntgenstrahlenspektrometer.

In einer Mitteilung, die in der Royal Society im April 1913 vorgetragen wurde (7), haben wir ein Instrument beschrieben, das als ein Röntgenstrahlenspektrometer bezeichnet wurde. Fig. 1 zeigt die Anordnung des Apparates.

Der Apparat ähnelt in der Form einem Spektrometer, aber die Stelle des Fernrohrs wird von einer Ionisierungskammer eingenommen.

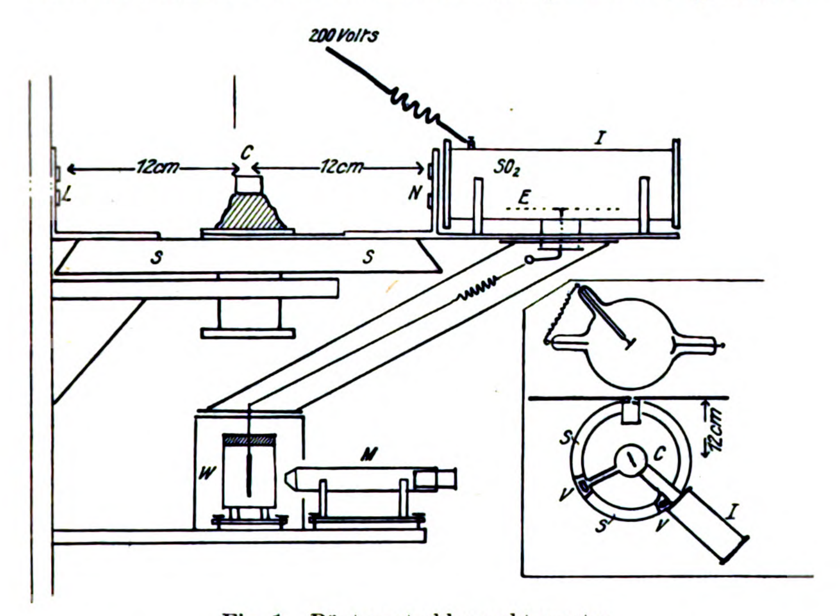


Fig. 1. Röntgenstrahlenspektrometer.
L = Kollimatorspalt, C = Kristall, N = Spalt der Kammer, I = Ionisierungskammer, SS = Skala zur Ablesung des Nonius VV, E = Elektrode, W = Wilsonsches Elektroskop, M = Ablesemikroskop.

Die von der Röntgenröhre kommenden Strahlen gehen durch einen engen Spalt, der bei den ersten Versuchen 3,3 mm lang und zwischen 2 mm und 0,5 mm breit war. Auf dem Prismentisch des Spektrometers wird mit Klebwachs ein Kristall so befestigt, daß die Achse des Instrumentes in der Fläche des Kristalls liegt, die gerade als Reflektor benutzt wird. Die Stellung des Prismentisches läßt sich an der Skala des Instrumentes ablesen, und man kann daher die Kristallfläche unter jedem beliebigen Winkel einstellen. Das reflektierte Strahlenbündel wird von der Ioni-

sierungskammer aufgenommen, indem es durch einen anderen Spalt hindurchgeht, der 5 mm lang ist und dessen Breite sich zwischen denselben Grenzen bewegt wie die des Kollimatorspaltes. Beide Spalte sind von der Achse des Instrumentes gleich weit entfernt. Ein Bleischirm ist so aufgestellt, daß er am Kollimatorspalt zerstreute Strahlen am Eindringen in die Ionisierungskammer verhindert.

Die Ionisierungskammer ist ein Messingzylinder von 15 cm Länge und 5 cm Durchmesser. Sie enthält eine einfache Drahtelektrode, die außerhalb der Bahn der Röntgenstrahlen angeordnet ist, und diese Elektrode ist mit dem Meßelektroskop verbunden, indem sie in einem geschützten Schwefelstopfen durch die Wand der Kammer hindurchgeführt wird. Die Kammer ist mit Schwefeldioxyd gefüllt, um die Ionisierung seitens der eintretenden Röntgenstrahlen zu verstärken. Sie hat ein Fenster aus dünner Aluminiumfolie, welche einen unmerklichen Betrag der Röntgenstrahlen absorbiert. Die Ionisierungskammer ist ferner mit einem Zeiger versehen, der über dem Teilkreise des Instrumentes spielt; da sie ferner ebenso montiert ist wie das Fernrohr eines Spektrometers, läßt sie sich so einstellen, daß sie die in irgendeiner gewünschten Richtung seitens des Kristalls reflektierten Strahlen auffängt. Wenn man die Ionisierungskammer so einstellt, daß der Kollimatorspalt, die Spektrometerachse und der Spalt der Ionisierungskammer alle in einer Geraden liegen, und wenn man dann die Stellung der Röntgenröhre so regelt, daß sie die größtmögliche Ionisierung in der Kammer hervorbringt, so kann man sich vergewissern, daß das von der Röhre ausgehende Strahlenbündel die Achse des Instrumentes schneidet und auf ihr senkrecht steht. Die Außenwand der Ionisierungskammer wird auf ein Potential von 200 Volt gebracht. Bei nicht geerdeter Elektrode wird der die Röntgenröhre erregende Strom für eine bestimmte Zeit (3 bis 10 Sekunden) eingeschaltet und der Ausschlag des Blättchens in einem geeichten Wilsonschen Elektroskop, das mit der Elektrode verbunden ist, abgelesen. Dieser Ausschlag liefert ein Maß für die Stärke des reflektierten Strahlenbündels.

Wir wollen annehmen, auf dem Prismentisch sei ein Kristall befestigt und der Zwischenwinkel der einfallenden Strahlen sei gleich θ. Die Ionisierungskammer wird auf eine Reihe von Winkeln in der Nähe von 2θ eingestellt und in jedem Falle der Ausschlag gemessen. Dann erhält man eine Kurve, die der in Fig. 2 wiedergegebenen ähnlich ist.

Bei den dieser Kurve zugrunde liegenden Versuchen war der Kristall (Steinsalz) so eingestellt, daß der Zwischenwinkel der Reflexion $8{,}3^0$ betrug. Die Kurve ist so gezeichnet worden, daß die

Winkel, unter denen die Ionisierungskammer eingestellt wurde, zu Abszissen und die Intensitäten des Ionisationsstromes zu Ordinaten gewählt wurden. Wie man sieht, hat die Ionisationsstromstärke ein starkes Maximum bei etwa 16,4^0. Dieser Umstand weist offenbar auf einen vom Steinsalz reflektierten Strahl hin. Der Umstand, daß 16,4^0 nicht genau das Doppelte von 8,3^0 ist, bedeutet einen geringen Fehler bei der Einstellung des Kristalls, denn die äußere Gestalt des Kristalls bietet keinen zuverlässigen Anhaltspunkt für seinen inneren Bau. Eine einzige derartige Kurve deutet an, daß die Kammer, wenn man den Kristall unter einem Winkel von θ^0 und die Kammer unter einem Winkel von ($2\theta^0$—0,2^0) einstellt, stets das von ersterem reflektierte Strahlenbündel bei jedem beliebigen Winkel θ auffangen wird. Die Korrektion für die Einstellung, die im vorliegenden Falle 0,2^0 beträgt, muß man für jeden als Reflektor benutzten Kristall ausfindig machen.

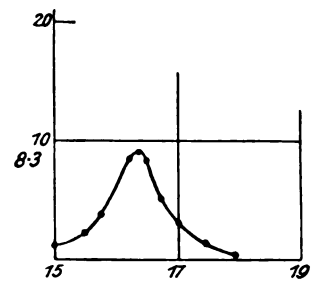


Fig. 2. Regelmäßige Reflexion an einer Spaltfläche des Steinsalzes. Zwischenwinkel 8,3^0. (Die Figur ist der Arbeit von W. H. Bragg und W. L. Bragg in Proc. Roy. Soc. [A] 88, 428—438, 1913, entnommen.)

Während man diese Beziehung zwischen den Winkeln des Kristalls und der Ionisierungskammer konstant hält, stellt man beide unter einer ganzen Reihe von Winkeln ein und mißt für jeden Fall die Ionisation. Eine Kurve, in der die Ionisationsstromstärke als Funktion des Zwischenwinkels dargestellt ist, ist in Fig. 3 wiedergegeben.

Der Kristall ist ein Steinsalzkristall, die Röntgenstrahlen kommen von einer Platinantikathode. Gewisse Eigentümlichkeiten der Kurve sind sehr auffällig. Zunächst ist bei allen Winkeln ein gewisser Betrag von Reflexion vorhanden, den wir die allgemeine Reflexion nennen können. Außer dieser Reflexion ist unter gewissen ganz bestimmten Winkeln eine spezielle Reflexion von großem Betrage vorhanden, die der allgemeinen übergelagert ist. Diese spezielle Reflexion gibt sich durch drei hervortretende Spitzen in der Kurve bei den Winkeln 9,9^0,

11,6° und 13,6° zu erkennen. Diese Spitzen wiederholen sich bei den Winkeln 20°, 23,4° und 27,6° und abermals bei den Winkeln 31° und 36°. Ich benutze das Wort „wiederholen", weil diese letzteren Winkel nahezu die doppelten und die dreifachen der ersten Gruppe sind. Wenn wir bedenken, daß die Wellenlänge der reflektierten Strahlen durch die Gleichung

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

gegeben wird, so ist es klar, daß diese Spitzen auf drei homogene Komponenten in der von der Röntgenröhre ausgehenden Strahlung hinweisen. Die Spitzen stellen Reflexionen erster, zweiter und dritter Ordnung

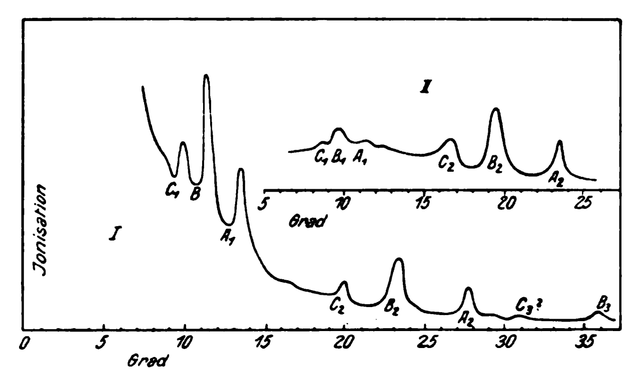


Fig. 3. Reflexion, I an der Fläche (100), II an der Fläche (111) des Steinsalzes. Die Kurven zeigen die Änderung in der Stärke des reflektierten Strahlenbündels mit dem Zwischenwinkel. (Die Figur ist der Arbeit von W. H. Bragg und W. L. Bragg in Proc. Roy. Soc. [A] 88, 428—438, 1913, entnommen.)

($n = 1$, 2 und 3) dar. Die drei Linien in der Strahlung haben Wellenlängen, die durch die Gleichungen

$$\lambda_1 = 2d\sin 13{,}6^0 = d \times 0{,}470 \quad \ldots\ldots\ldots \quad A$$
$$\lambda_2 = 2d\sin 11{,}6^0 = d \times 0{,}402 \quad \ldots\ldots\ldots \quad B$$
$$\lambda_3 = 2d\sin 9{,}9^0 = d \times 0{,}345 \quad \ldots\ldots\ldots \quad C$$

gegeben sind.

An und für sich bewies dieses Ergebnis nicht, daß die spezielle Reflexion gewisser Wellenlängen nicht auf der Natur des Kristalls beruhte. Als aber der Versuch mit anderen Kristallen wiederholt wurde, z. B. mit Zinkblende, mit Kaliumbichromat, mit Pyrit, mit Kalzit usw., fanden sich immer dieselben drei Spitzen. Obgleich die Winkel, bei denen die Spitzen reflektiert wurden, bei all diesen Kristallen verschieden waren, blieben doch die Verhältnisse zwischen λ_1, λ_2 und λ_3, wie sie

oben berechnet worden sind, konstant. Ferner ergab sich bei der Untersuchung der Absorptionskoeffizienten für die drei Spitzen, daß die Spitzen zwar untereinander hinsichtlich ihrer Absorptionskoeffizienten in Aluminium verschieden waren, daß aber diese Koeffizienten dieselben waren, einerlei, was für ein Kristall als Reflektor verwandt wurde. Offenbar entsprachen sie gewissen bestimmten Wellenlängen in dem auffallenden Röntgenstrahlenbündel.

Da dieselbe Wellenlänge, beispielsweise λ_B, in der Reflexion an verschiedenen Kristallflächen wieder zu erkennen war, war die Möglichkeit gegeben, den gegenseitigen Abstand d für die zu diesen Kristallflächen parallelen Netzebenen zu vergleichen. Beispielsweise ist in Fig. 3 (II) die Reflexion an der Fläche (111) von Steinsalz dargestellt. Bei dieser Fläche tritt die erste mittlere Spitze (in der Figur durch den Index B_1 bezeichnet) bei einem Winkel von 9,9° auf. Bei der Fläche (100) tritt B_1 bei einem Winkel von 11,6° auf. Wir erhalten somit aus der Grundgleichung:

$$\frac{d_{(100)}}{d_{(111)}} = \frac{\sin 9{,}9^0}{\sin 11{,}6^0} = \frac{0{,}172}{0{,}201} = 0{,}86.$$

Theoretisch müßte dieses Verhältnis entweder $\sqrt{3} = 1{,}732$ oder $\frac{\sqrt{3}}{2} = 0{,}866$ sein, je nachdem, zu welcher der drei Formen die Gitterstruktur des Kristalls gehört. Auf diesen Punkt werden wir später zurückkommen; einstweilen genügt die Bemerkung, daß innerhalb der Versuchsfehlergrenzen

$$d_{(100)}/d_{(111)} = \frac{\sqrt{3}}{2}$$

ist. Auf entsprechende Weise wurde gefunden, daß

$$d_{(100)}/d_{(110)} = \sqrt{2}$$

ist. Wir haben mithin:

$$d_{(100)} : d_{(110)} : d_{(111)} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{2}{\sqrt{3}}.$$

In derselben Arbeit wurden die Reflexionswinkel an Flächen von Zinkblende, ZnS, und von Steinsalz miteinander verglichen. Es fand sich, daß die mittlere Spitze B an der Fläche (110) der Zinkblende unter einem Winkel von 16,5° reflektiert wurde. Wenn der Einheitswürfel der Struktur der Zinkblende — die gleichfalls ein kubischer Kristall ist — dieselbe Anzahl von Atomen enthält wie der Einheitswürfel der Steinsalzstruktur, müßten wir in der Lage sein, ihre Abstände durch Vergleichung ihrer Molekularvolumina zu vergleichen.

Diese Probe auf die Theorie wurde erfolgreich durchgeführt; das Verhältnis zwischen den Abständen in den beiden Kristallen, wie es sich aus den Molekularvolumina berechnet, war mit dem aus den Reflektionswinkeln berechneten identisch.

Im Juli 1913 veröffentlichten Moseley und Darwin (8), die zur selben Zeit in nahezu derselben Richtung gearbeitet hatten, eine Arbeit mit dem Titel „The Reflection of the X-rays". Die Hauptpunkte, in denen sich ihre Methode von der oben beschriebenen unterschied, waren die folgenden: Die Spalte, die sie benutzten, waren sehr viel feiner, und die Einstellung des Kristalls und der Kammer mußte aus diesem Grunde sehr viel genauer sein. Dieser Umstand führte zu größerer Genauigkeit bei der Messung der Winkel, obschon dadurch die Zeitdauer des einzelnen Versuchs verlängert wurde. Moseley und Darwin fanden es erforderlich, bei Stellungen des Kristalls von 5 zu 5 Bogenminuten, in manchen Fällen von Minute zu Minute, Ablesungen vorzunehmen. Die Ionisierung, die entsprechend vermindert war, wurde in einer Kammer von besonderer Bauart nachgewiesen. Die Röntgenstrahlen gingen durch ein enges Glimmerfenster und fielen auf die eine Wand der Kammer nahezu unter streifender Inzidenz. Der Betrag der unter diesen Bedingungen erzeugten korpuskularen Ionisation war sehr groß. Die Wirkung wurde weiter durch Anwendung des Prinzips der Ionisierung durch Stoß gesteigert; das Gas in der Kammer war dabei Helium. Die mit dem Elektrometer verbundene Platte war nur 28 mm von der Seite des Kastens entfernt, auf welche die Strahlen fielen, und zwischen beiden wurde eine Spannung von 800 Volt erregt. Unter diesen Verhältnissen wurde die Ionisation in dem Gase etwa auf das Fünfzigfache erhöht.

Mit diesem Apparat maßen Moseley und Darwin sorgfältig die Stärke der Reflexion innerhalb eines weiten Bereiches von Zwischenwinkeln, nämlich von 1^0 bis 30^0. Die benutzten Kristalle waren Selenit, Steinsalz und Gips. Sie fanden, daß es sehr wichtig war, die Röhre während eines Versuchs unter konstanten Bedingungen zu erhalten; ein Versuch dauerte in manchen Fällen mehrere Tage lang. Die Stärke des Primärstrahlenbündels wurde mittels einer Hilfs-Ionisierungskammer gemessen, durch welche die Strahlen hindurchgingen, ehe sie auf den Kristall fielen. Änderungen in der Stärke dieses Primärstrahlenbündels wurden durch Korrektionen berücksichtigt.

Die Kurven, die sie erhielten, sind in Fig. 4 dargestellt. Sie geben mit einiger Annäherung die Energieverteilung auf die Wellenlängen bei der Reflexion an einer Platin-Antikathode wieder. Die Gestalt der

Kurve ist jedoch stark von der Härte der Röhre abhängig. Beispielsweise fanden Moseley und Darwin, daß das Maximum der Kurve für die Reflexion an Steinsalz sich im Verlaufe eines einzelnen Versuches von 4^0 bis 6^0 bewegte. Man darf auch nicht vergessen, daß das reflektierte Strahlenbündel bei irgendeinem Winkel sämtliche durch die Gleichung

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

gegebenen Wellenlängen enthält, wo n eine ganze Zahl ist. Beispielsweise stellen die beiden Maxima in der Kurve III nicht zwei Maxima in der Energieverteilung der einfallenden Strahlen dar; sie sind vielmehr die Reflexionen erster und zweiter Ordnung eines und desselben Maximums.

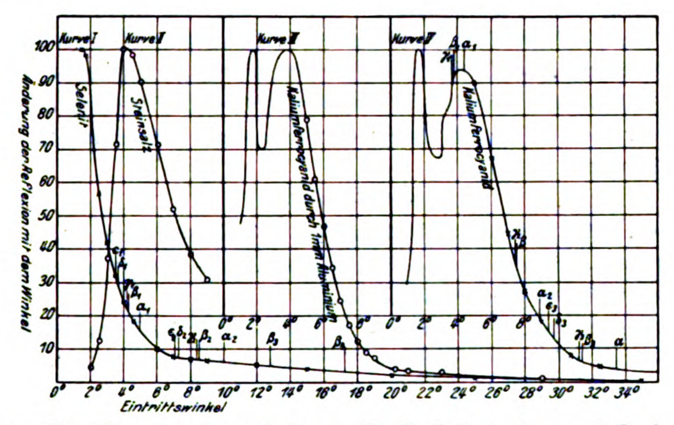


Fig. 4. (Die Figur ist der Arbeit von H. G. J. Moseley und C. G. Darwin in Phil. Mag. [6] **26**, 210–232, 1913, entnommen.)

Moseley und Darwin haben auch das Vorhandensein der Spitzen bestätigt, die von W. H. und W. L. Bragg (7) beobachtet worden sind. Mit ihren feinen Spalten vermochten sie zu zeigen, daß zwei von den drei Spitzen, nämlich die in Fig. 3 mit A und B bezeichneten, in Wirklichkeit doppelt waren, insofern, als jede von ihnen aus zwei Komponenten von nahezu gleicher Wellenlänge bestand. Die Werte, die sie für die Reflexionswinkel der Spitzen an Steinsalz fanden, stimmten gut mit den Braggschen überein.

Bei Verwendung von Selenit als Reflektor wurden drei Ordnungen dieser Spitzen erhalten, von denen die dritte am stärksten war. Dieser Befund ließ Komplikationen in der Kristallstruktur vermuten. Ähnliche Fälle werden weiter unten ausführlich behandelt werden.

Ein Hauptinteresse der von Moseley und Darwin gefundenen Kurven liegt darin, daß sie Messungen der Reflexion bei sehr kleinen Zwischenwinkeln wiedergeben. Dadurch geben sie wichtige Aufschlüsse über die Energieverteilung auf die kurzen Wellenlängen im Spektrum. Die Tatsache, daß die Energiemenge bei kleinen Winkeln nahezu auf Null herabsinkt (siehe Kurve II Fig. 4), liefert die obere Grenze für die von einer Röntgenröhre kommenden harten Strahlen unter den besonderen Bedingungen des Versuchs.

Dritter Abschnitt.

Die absolute Messung der Wellenlängen der Röntgenstrahlen.

So lange wir den Abstand d zwischen den reflektierenden Ebenen irgendeines Kristalls nicht bestimmt haben, muß uns der absolute Wert der Wellenlänge, welche eine Spitze in der Reflexionskurve hervorbringt, unbekannt bleiben. In der ersten Ordnung erfolgt die Reflexion unter dem Winkel θ; diese Größen hängen untereinander durch die Gleichung

$$\lambda = 2d \sin\theta$$

zusammen. Wenn wir den Abstand für irgendeinen einzelnen Kristall finden können, können wir die Messung des Abstandes für alle Kristalle ausführen und den Wert aller λ finden.

In der Absicht, diese Größe d in irgendeinem Falle zu finden, hat W. L. Bragg (9) eine Reihe von Versuchen unternommen. Die untersuchten Salze waren die der Alkalihaloide, nämlich $NaCl$, KCl, KBr und KJ. Diese Salze sind isomorph und kristallisieren im kubischen System. Bragg erhielt die Laueschen Beugungsphotogramme dieser Kristalle und verglich sie sorgfältig; dabei zeigte es sich denn, daß diese Photogramme den Salzen eine sehr einfache Struktur zuwiesen. Diese Struktur ist in Fig. 12 dargestellt (s. d.). In dieser Figur stellen die Punkte der einen Art Atome eines Alkalimetalls (K, Na) dar und die übrigen Atome eines Haloids (Cl, Br, J). Auf welche Weise die Laueschen Photogramme gedeutet wurden, das hat nichts mit dem Zwecke des vorliegenden Aufsatzes zu tun; eine ausführliche Beschreibung des Verfahrens der Analyse wird man in der genannten Veröffentlichung finden.

Wenn diese Struktur richtig ist, ist die Entfernung d zwischen den Ebenen (100) eines Steinsalzkristalls gleich dem Abstande zwischen benachbarten Atomen längs einer Würfelkante in Fig. 12.

Wir schließen daher, daß in den Steinsalzkristallen jedem Atom

der Struktur ein Volumen d^3 zukommt. Folglich entfallen auf das cm^3 der Struktur $\frac{1}{d^3}$ Atome. Die durchschnittliche Masse eines Atoms ist gleich $\left(\frac{23+35,5}{2}\right) \times 1,64 \times 10^{-24}$ g, da die Masse eines Wasserstoffatoms $1,64 \times 10^{-24}$ g ist. Die Masse eines cm^3 Steinsalz ist somit $\frac{1}{d^3}\left(\frac{23+35,5}{2}\right) \times 1,64 \times 10^{-24}$ g, und diese können wir gleich der Dichte des Steinsalzes, 2,17, setzen und erhalten:

$$\frac{1}{d^3}\left(\frac{23+35,5}{2}\right) \times 1,64 \times 10^{-24} = 2,17,$$

also

$$d = 2,81 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Nunmehr können wir den Wert von λ in Zentimetern berechnen. Beispielsweise läßt sich die Wellenlänge für die Spitze B der Strahlen vom Platin folgendermaßen berechnen [1]):

$$\lambda = 2d \sin\theta = 2 \times 2,81 \times 10^{-8} \times 0,196 = 1,10 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Vierter Abschnitt.

Die Röntgenstrahlenspektren der Elemente.

Die ersten absoluten Werte für Wellenlängen sind in den vor der Royal Society im Juni 1913 vorgetragenen Arbeiten (9) (10) angegeben worden; sie wurden unter der Annahme berechnet, daß das Steinsalz die oben besprochene Struktur habe. Die Ergebnisse waren:

Platin (Spitze B):	$\theta = 11,3^0$	$\lambda = 1,10 \times 10^{-8}$ cm;
Wolfram:	$\theta = 12,6^0$	$\lambda = 1,25 \times 10^{-8}$ cm;
Nickel:	$\theta = 17,2^0$	$\lambda = 1,66 \times 10^{-8}$ cm.

θ ist der Winkel der Reflexion an der Fläche (100) des Steinsalzes.

Moseley und Darwin haben genauere Werte für die Reflexionswinkel an Steinsalz für die Platinspitzen veröffentlicht. Sie haben, wie oben erwähnt, die Spitzen B und C in zwei Komponenten zerlegt. Für die Zwischenwinkel für diese Spitzen fanden sie:

A	B		C	
$13^0 31'$	$11^0 28'$	$11^0 17'$	$9^0 47'$	$9^0 29'$
α_1	β_1	γ_1	δ_1	ε_1

1) Die Ergebnisse neuerer und genauerer Bestimmungen sind am Ende des nächsten Abschnittes angegeben.

Nehmen wir d für Steinsalz zu $2{,}81 \times 10^{-8}$ cm an, so liefern uns diese Werte:

$$\begin{aligned} A:&\quad \lambda_\alpha = 1{,}320 \times 10^{-8}\ \text{cm}, \\ B:&\quad \begin{cases} \lambda_\beta = 1{,}120 \times 10^{-8}\ \text{cm}, \\ \lambda_\gamma = 1{,}100 \times 10^{-8}\ \text{cm}, \end{cases} \\ C:&\quad \begin{cases} \lambda_\delta = 0{,}967 \times 10^{-8}\ \text{cm}, \\ \lambda_\varepsilon = 0{,}929 \times 10^{-8}\ \text{cm}. \end{cases} \end{aligned}$$

Man kann mit Hilfe des Röntgenstrahlenspektrometers die Spektren solcher Elemente untersuchen, die geeignete Materialien für Antikathoden sind. Beispielsweise sind die Spektren von Platin, Osmium, Iridium, Palladium, Rhodium, Wolfram, Silber, Kupfer, Nickel und Eisen in der Weise untersucht worden, daß man Röntgenröhren mit Antikathoden

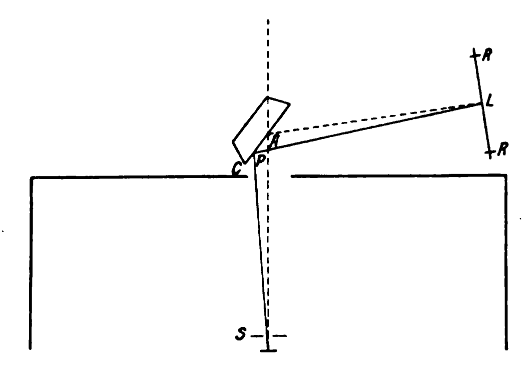


Fig. 5. (Diese Figur ist der Arbeit von H. G. J. Moseley in Phil. Mag. [6] 26, 1024—1034, 1913, entnommen.)

aus diesen Materialien konstruiert hat. Will man Spektren nach dem Ionisierungsverfahren untersuchen, so ist es wesentlich, daß die Möglichkeit besteht, eine Röhre herzustellen, die einigermaßen stetig arbeitet und ihr Vakuum nicht rasch verändert. Das läßt sich bei den oben genannten Metallen erreichen. Moseley hat indessen (13) ein Verfahren zur Analyse entwickelt, das diesen Beschränkungen nicht unterliegt. Das Prinzip dieses Verfahrens ist sehr einfach und erhellt aus der Fig. 5.

Ein enger Spalt S ist vor der Antikathode in der Röntgenröhre angeordnet. Die von S ausgehenden Strahlen fallen bei P auf den Kristall und werden längs PL reflektiert. RR' ist eine photographische Platte, auf welche die Strahlen ihren Eindruck machen. Es ist klar, daß Strahlen, die bei L auf die photographische Platte fallen, um den

Winkel ($180^0 - SPL$) reflektiert worden sind. Somit wird jeder Punkt L auf der photographischen Platte von Strahlen einer bestimmten Wellenlänge beeinflußt, die sich in der üblichen Weise berechnet, und das Ergebnis der Anordnung ist, daß ein Teil des Spektrums der Strahlen auf der Platte RR' photographiert wird. Die Entfernung SP ist gleich PL, und dadurch wird gewährleistet, daß der Punkt L immer derselben Wellenlänge entspricht, einerlei, wie der Kristall eingestellt ist. Das folgt aus dem Umstande, daß, wenn $SA = AL$ ist, der Winkel SPL gleich dem Winkel SAL ist.[1])

Das Prinzip dieser Anordnung haben auch andere Forscher (14) (15) benutzt, aber der Apparat ist in den Händen Moseleys so weit entwickelt worden, daß es möglich ist, das Spektrum jedes beliebigen Elements mit Genauigkeit zu erhalten. Die Elastizität der Moseleyschen Anordnung liegt in dem Umstande, daß die Ergebnisse unabhängig von Schwankungen in der Stärke der Röntgenröhre sind. Wenn die Antikathode noch so unregelmäßig ein Strahlenbündel von konstanter Wellenlänge λ aussendet, wird dieses einen Eindruck auf die photographische Platte machen. Dieser Eindruck wird die Gestalt eines Spaltbildes haben, das von parallelen von der Antikathode ausgehenden Strahlen gebildet wird, denn das Kristallgitter ist gewissermaßen ein Autokollimator.

Fig. 6 zeigt eine Reihe von Spektren, die Moseley auf diese Weise erhalten hat. Sie sind registerartig angeordnet, d. h. die gleichen Wellenlängen liegen in derselben Vertikalen. Die Regelmäßigkeit, die sie zeigen, ist höchst überraschend. Jedes Element in der Reihe Kalzium—Zink zeigt in seinem Spektrum zwei Linien, nämlich eine starke und eine schwache. Die Wellenlängen dieser Linien nehmen über die Reihe hin in ordnungsmäßiger Weise ab, in ausgesprochenem Gegensatz zu den Änderungen in den chemischen Eigenschaften der Elemente. Wie man sehen wird, bilden nämlich diese Elemente eine kontinuierliche Reihe in der Reihenfolge, in der sie im periodischen System vorkommen. Die Spektren werden in einem oder in zwei Fällen durch Beimengungen anderer Elemente verwischt; so enthält beispielsweise das Kobalt offensichtlich Eisen und Nickel. Das große Interesse, das die Moseleysche Arbeit beansprucht, hängt mit dem Einblick zusammen, den seine Spektren in die Atomstruktur gewähren. Wegen einer ausführlichen Behandlung des Gegenstandes muß ich den Leser auf die Arbeit von Moseley verweisen; hier kann ich nur einen kurzen Bericht geben.

1) Siehe Proc. Roy. Soc. (A) 88, 433, 1913.

Moseley nimmt an, daß die Röntgenstrahlenspektren von der innersten Elektronenreihe des Atoms her kommen. Wenn ω die Winkelgeschwindigkeit dieser Elektronen in ihrer Bahn vom Halbmesser r ist, so haben wir die Gleichung

$$m\omega^2 r = \frac{e^2}{r^2}(N - \sigma_n),$$

wo N die Atomziffer und σ_n eine kleine Größe ist, die sich aus dem Einfluß der n Elektronen in einem Ringe aufeinander ergibt, z. B.:

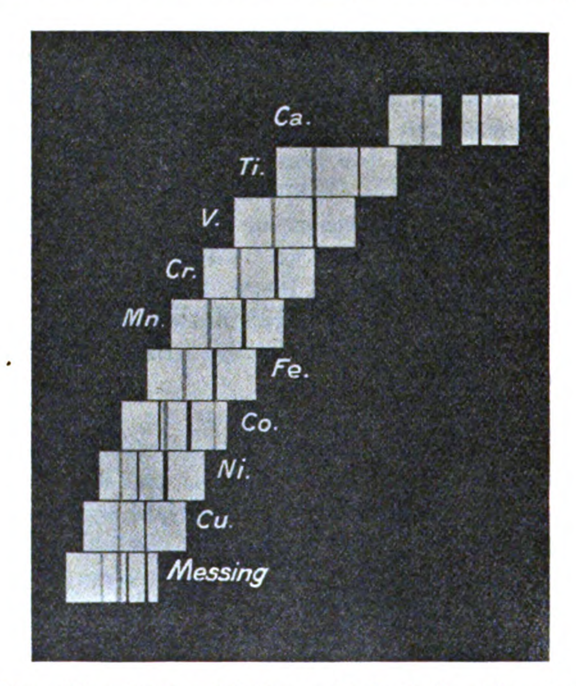


Fig. 6. (Diese Figur ist der Arbeit von H. G. J. Moseley in Phil. Mag. [6] **26**, 1024—1034, 1913, entnommen.)

$\sigma_2 = 0{,}25$; $\sigma_4 = 0{,}96$; $\sigma_6 = 1{,}83$; $\sigma_8 = 2{,}81$. Beim Übergang von einem Atom zum nächsthöheren im periodischen System bleibt, wie angenommen wird, die Anzahl n der Elektronen im inneren Ringe dieselbe, aber N wächst natürlich um 1. Daher bleibt, wenn wir von einem Atom zum andern übergehen, die Größe

$$(\omega^2 r^3)_{N+1} - (\omega^2 r^3)_N$$

konstant.

Aus der Tabelle I, die der Arbeit von **Moseley** entnommen ist, kann man nun ersehen, daß

$$\nu_{N+1}^{1/2} - \nu_N^{1/2}$$

konstant ist.

In dieser Tabelle sind die Werte von λ für jede der beiden Linien in den Spektren der Elemente angegeben. ν ist die Schwingungszahl der längeren Welle, und in einer der Spalten ist der Wert $Q = (\nu/{}^3/_4\,\nu_0)^{1/2}$ berechnet. Wie man sehen kann, ändert sich Q beim Übergange von einem Element zum nächsten um gleiche Beträge, oder $\nu_{N+1}^{1/2} - \nu_N^{1/2}$ ist konstant, wie bereits gesagt.

Durch Kombination der beiden Größen erhalten wir:

$$\omega^2 r^3/\nu^{1/2} = \text{konst.}^{1)},$$

oder, da wir annehmen können, daß sich ν wie ω ändert,

$$\omega^{3/2} r^3 = \text{konst.},$$

und somit sind auch ωr^2 und $m\omega r^2$, das Moment des Elektrons in seiner Bahn, konstant. Das ist eine experimentelle Bestätigung der Theorien von Nicholson und von Bohr.

Weiter legen die Beziehungen, die Moseley erhalten hat, die Vermutung nahe, daß

$$\sigma_n = \sigma_4$$

ist, und daß somit

$$\nu = \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)\frac{2\pi e^4 m}{h^3}(N - \sigma_n)^2 = \frac{3}{4}\,\nu_0\,(N - \sigma_n)^2$$

ist. Die Größe, die wir Q genannt haben, ist

$$Q = N - 0{,}96 = (\nu/{}^3/_4\,\nu_0)^{1/2},$$

und in der Tabelle sehen wir, daß sie für jedes Element um 1 kleiner ist als die Atomziffer. ν_0 ist nach der Theorie von Bohr gleich $\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}$; man erhält diese Größe aus der Rydbergschen Wellenzahl. Diese Wellenlängen sind die K-Serien charakteristischer Röntgenstrahlungen.

Unter anderen Forschern, die die photographische Methode zum Nachweis benutzt haben, seien Herweg (14) und de Broglie (15) genannt. Herweg hat im Juli 1913 einen Apparat zur Erzielung von Röntgenstrahlenspektren beschrieben, der dem Moseleyschen ähnlich ist. In einer späteren Arbeit erhielt er mit einem ein wenig veränderten Apparate die Spektren des Platins und des Wolframs. Seine

1) Diese Gleichung, die Moseley angegeben hat, würde allerdings der obigen Gleichung genügen, scheint indessen keine notwendige Folge von ihr zu sein (W. L. B.)

Tabelle I.

Element	Linie	θ_2	λ	θ_3	λ	$\lambda_\alpha/\lambda_\beta$	$Q = (\nu/{}^3/_4\nu_0)^{1/2}$	Atomziffer	Atomgewicht
Kalzium . . .	α	23,4°	3,3[illegible]7 × 10⁻⁸	36,7°	3,368 × 10⁻⁸	1,089	19,00	20	40,09
	β	21,4	3,085	33,3	3,094				
Scandium . .	—	—	—	—	—	—	—	21	44,1
Titan	α	19,1	2,766	29,3	2,758	1,093	20,99	22	48,1
	β	17,4	2,528	26,6	2,524				
Vanadium . .	α	17,35	2,521	26,55	2,519	1,097	21,96	23	51,06
	β	15,8	2,302	24,05	2,297				
Chrom . . .	α	15,75	2,295	24,1	2,301	1,100	22,98	24	52,0
	β	14,3	2,088	21,8	2,093				
Mangan . . .	α	14,5	2,117	22,0	2,111	1,101	23,99	25	54,93
	β	13,15	1,923	19,9	1,918				
Eisen	α	13,3	1,945	20,2	1,916	1,103	24,99	26	55,85
	β	12,05	1,765	18,25	1,765				
Kobalt . . .	α	12,25	1,794	18,6	1,798	1,104	26,00	27	58,97
	β	11,15	1,635	16,8	1,629				
Nickel . . .	α	11,35	1,664	17,15	1,662	1,104	27,04	28	58,68
	β	10,25	1,504	15,5	1,506				
Kupfer . . .	α	10,55	1,548	15,95	1,549	1,105	28,01	29	63,57
	β	9,55	1,403	14,4	1,402				
Zink	α	9,85	1,446	14,85	1,445	1,106	29,01	30	65,37
	β	nicht	beobachtet	13,4	1,306				

Werte für die Reflexionswinkel der Linien dieser Elemente an einem Gipskristall kommen denen, die Moseley und Darwin gefunden haben, sehr nahe.

Der Herwegsche Apparat in seiner verbesserten Gestalt arbeitet nach einem Prinzip, das auch de Broglie benutzt hat. Moseley erhält die Reflexion eines beträchtlichen Spektralbereiches; das macht einen großen Bereich von Zwischenwinkeln unter Benutzung einer ausgedehnten Kristallfläche nötig. De Broglie und Herweg erhalten dasselbe Ergebnis dadurch, daß sie ein schmales Bündel primärer Strahlen auf eine Kristallfläche fallen lassen, die während des Versuches langsam gedreht wird. Wenn der Zwischenwinkel θ der Gleichung $n\lambda = 2d\sin\theta$ genügt, wird die homogene Komponente von der Wellenlänge λ reichlich reflektiert, und auf der photographischen Platte erscheint eine entsprechende Linie.

Dank der freundlichen Erlaubnis des Herrn de Broglie kann ich hier eines seiner Originalphotogramme wiedergeben (s. Fig. 7). Die Figur stellt das Spektrum einer Platinantikathode dar; der analysierende Kristall war bei der Aufnahme Steinsalz. Das Hauptspektrum in der Figur lieferte die Spaltfläche (100) des Kristalls; andere Kristallebenen führten jedoch zu Bildung der Nebenspektren, die sich diagonal über die Platte erstrecken. Die Hauptlinien des Platins, die in einer Einzellinie und zwei Dupletts bestehen, lassen sich leicht verfolgen [1]).

Die genauesten Messungen von Wellenlängen, die bisher gewonnen wurden, sind vermutlich die untenstehenden, die ich W. H. Bragg verdanke. Eine Betrachtung der Kurve in Fig. 9 wird dartun, wie vollkommen die Kristallstruktur des Diamants ist, denn die Ablesungen wurden bei dieser Kurve in Abständen von 30 Bogensekunden ausgeführt. Der Winkel, unter dem der Diamant eingestellt werden muß, um die *Rh*-Strahlen zu reflektieren, läßt sich bis auf weniger als eine Minute genau finden.

Es wird der Winkel ermittelt, bei dem der Diamant das erste Rhodiumspektrum reflektiert, und darauf jener, bei dem er das dritte

---

1) Die Durchmusterung der Röntgenstrahlenspektren der Elemente, die Moseley in der oben genannten Arbeit begonnen hat, hat seither eine gewaltige Ausdehnung erfahren (siehe Moseley, Phil. Mag., April 1914). Ein großer Teil der Elemente vom Aluminium bis zum Gold ist untersucht worden, und es hat sich ergeben, daß die Regelmäßigkeit, welche die Reihe vom Kalzium bis zum Zink zu versprechen schien, sich auch über dieses weitere Gebiet erstreckt, und zwar sowohl für die *K*- als auch für die *L*-Serien der Röntgenstrahlenspektren.

Spektrum reflektiert. (Man wird sich erinnern, daß Diamant [111] kein zweites Spektrum liefert.) Die Winkel werden an dem Nonius abgelesen, der an dem Prismentisch befestigt ist, auf welchem der Diamant montiert ist. Aus der Differenz der Winkel können wir die Wellenlänge der Rhodiumlinie unabhängig vom Nullpunktsfehler der Skala berechnen. (Dieser Fehler entsteht unvermeidlich infolge von Fehlern bei der Einstellung der Röhre und der Spalte.) Zwei Versuchsreihen ergaben für die Differenz der Zwischenwinkel des ersten und des dritten Spektrums:

$$18^0\,00'\,6''$$

und

$$17^0\,59'\,3''.$$

Nehmen wir das spezifische Gewicht des Diamants zu 3,520 und die Masse des Wasserstoffatoms zu $1{,}64 \times 10^{-24}$ g an, so erhalten wir auf Grund der Komponente kürzerer Wellenlänge der Hauptlinie des Rhodiums:

$$\lambda = 0{,}619 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

Für die beiden Komponenten der B-Linie des Platins erhalten wir:

$$B_1: \quad \lambda = 1{,}113 \times 10^{-8} \text{ cm,}$$
$$B_2: \quad \lambda = 1{,}095 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

Fünfter Abschnitt.

Die Absorption der Röntgenstrahlen.

Die Fähigkeit, ein heterogenes Röntgenstrahlenbündel zu analysieren, hat genauere Bestimmungen der Absorptionskoeffizienten der Röntgenstrahlen in verschiedenen Materialien ermöglicht, als bisher ausgeführt worden sind. In der Originalmitteilung über das Röntgenstrahlenspektrometer wurden einige Messungen der Absorptionskoeffizienten der Platinstrahlen vorgenommen. Bei dieser Gelegenheit wurde festgestellt, daß die drei Strahlengruppen A, B, C (siehe Fig. 8) in Aluminium Massenabsorptionskoeffizienten von 25,5 bzw. 18,8 und 10,6 hatten. Die B-Strahlen hatten Absorptionskoeffizienten von 74 in Ag, von 140 in Cu und von 138 in Ni. Es ist zu beachten, daß der Absorptionskoeffizient in Cu größer ist als der in Ag. Wir wir sehen werden, bedeutet dies, daß die B-Strahlen des Platins eine Wellenlänge haben müssen, die für irgendeine Substanz charakteristisch ist, deren Atomgewicht größer als das des Cu und kleiner als das des Ag ist. Nur in diesem Falle kann das schwerere Atom den kleineren Absorptionskoeffizienten haben.



Fig. 7. (Diese Figur verdanke ich der Freundlichkeit des **Herrn de Broglie.**)



Moseley und **Darwin** haben einige Versuche über die Absorptionskoeffizienten der allgemeinen Strahlung unter einer Reihe von Einfallswinkeln angestellt. Sie fanden, daß 1 mm Aluminium 23 v. H. der von Steinsalz unter 3° reflektierten Strahlung absorbiert, 33 v. H. der unter 4°, 53 v. H. der unter 6° und 63 v. H. der unter 8° reflektierten. Die Strahlung war nicht ganz monochromatisch, sondern bestand aus mehreren übereinander gelagerten Ordnungen. **Moseley** und **Darwin** führen Gründe für die Annahme an, daß innerhalb dieses Bereiches die Strahlung hauptsächlich von der ersten Ordnung ist.

Um das Folgende zu verstehen, muß man sich die Eigentümlichkeiten bei der Absorption der Röntgenstrahlen gegenwärtig halten.

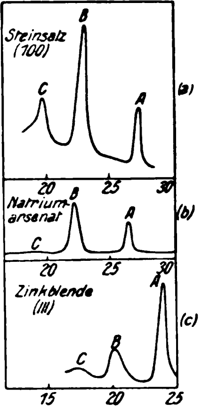


Fig. 8. *Pt*-Strahlen. (Diese Figur ist der Arbeit von W. H. Bragg in Proc. Roy. Soc. [A] **89**, 430—438, 1914, entnommen.)

Die Qualität der Röntgenstrahlung hat man bisher durch ihre Fähigkeit definiert, irgendeine willkürlich gewählte Substanz zu durchdringen, und **Barkla**, dem wir unsere Kenntnisse von der Absorption der Röntgenstrahlen zum größten Teile verdanken, hat für diesen Zweck Aluminium benutzt. Solche Strahlen, deren Durchdringungskraft, wenn man sie auf diese Weise mißt, groß ist, werden häufig „harte Strahlen" genannt, Strahlen von geringerer Durchdringungskraft nennt man „weich". Jetzt, wo es möglich ist, einen Röntgenstrahl durch seine Wellenlänge zu definieren, verschwindet die Notwendigkeit für diese einigermaßen unwissenschaftlichen Definitionen tatsächlich. Nichtsdestoweniger liefern sie Ausdrücke, deren Verwendung bequem ist. Wir dürfen nicht vergessen, daß die durchdringungskräftigen Strahlen in der Regel jene mit kurzer Wellenlänge sind; die langen Wellen sind „weicher".

Wir sind nunmehr in der Lage, die Ergebnisse der Forschungen **Barklas** mit Hilfe der Wellenlängen neu auszusprechen. Wir wollen die Wirkung eines Schirmes, beispielsweise eines Kupferschirmes, auf verschiedene Strahlen betrachten. Wir wollen mit kurzen Wellen beginnen und die Änderung im Durchdringungsvermögen mit zunehmender Wellenlänge verfolgen. Die Änderung ist von einer kontinuierlichen Abnahme des Durchdringungsvermögens begleitet; wenn aber die Wellenlänge einigermaßen größer wird als die der charakteristischen Strahlung des Kupfers, tritt eine plötzliche und große Änderung ein. Das Durchdringungsvermögen wird sehr viel größer, etwa achtmal so groß, als wenn es sich in dem bisherigen Maße weiter verändert hätte.

Wir wollen die Wellenlänge der charakteristischen Strahlen des Kupfers mit λ_{Cu} und die der übrigen Strahlen mit λ bezeichnen. (In Wirklichkeit enthält das Kupferspektrum zwei nahe beieinander liegende Linien, aber diesen Umstand können wir einstweilen unberücksichtigt lassen.) Dann können wir sagen, daß, wenn λ gleich λ_{Cu} oder eben größer als λ_{Cu} ist, daß dann die Absorption seitens des Kupfers um viele Male kleiner ist, als wenn λ eben kleiner ist als λ_{Cu}. Kupfer ist für alle Röntgenstrahlen sehr durchlässig, die eben weicher sind als jene, die es aussendet, und selbst für seine eigene Strahlung. Das heißt, wir haben das Paradoxon, daß die weicheren Strahlen tiefer in das Kupfer eindringen.

Wenn wir umgekehrt eine bestimmte Wellenlänge nehmen und deren Absorption seitens einer Reihe von Schirmen untersuchen, so ist im allgemeinen der Massenabsorptionskoeffizient um so größer, je höher das Atomgewicht des Schirmes ist. Wenn indessen diese Wellenlänge λ_{Cu} ist, so finden wir, daß Eisen (Atomgewicht $A.W. = 56$) zwar die Strahlen sehr stark absorbiert, daß dagegen Kupfer selbst ($A.W. = 63$) und Zink ($A.W. = 65$) vielmals durchlässiger sind. Bis zum Eisen aufwärts wächst der Absorptionskoeffizient mit zunehmendem Atomgewicht sehr schnell, aber beim Kupfer findet ein plötzlicher Abfall statt; von diesem Punkte an steigt der Absorptionskoeffizient von neuem stetig an.

In einer im November 1913 vor der Royal Society vorgetragenen Arbeit (12) hat W. H. **Bragg** gezeigt, daß sich diese Eigentümlichkeiten in auffälliger Weise durch den Einfluß bemerkbar machten, den in gewissen Fällen das Material des Kristalls auf das Intensitätsverhältnis der einzelnen Teile des Spektrums ausübte, das der Kristall reflektierte. Beispielsweise zeigt Fig. 8 die Reflexion der drei Platin-„Spitzen" A, B, C an Steinsalz, Natriumarsenat und Zinkblende. Die

Reflexion am Steinsalz liefert einigermaßen einen Begriff von dem Intensitätsverhältnis der drei Spitzen, wenn keine besonderen Absorptionswirkungen vorliegen. Jeder Kristall, der nur leichte Atome enthält, liefert ein Spektrum von derselben Form.

Andererseits wirkt das Arsenatom ($A.W. = 75$) in dem Natriumarsenat ebenso wie ein in den Strahlengang gestellter Arsenschirm. Es absorbiert die kurze Wellenlänge C stark, während B und A leicht durchgelassen werden. Das Zinkatom in der Zinkblende absorbiert sowohl B als auch C, während es A hindurchläßt. In beiden Fällen werden die harten Strahlen absorbiert, während die weichen Strahlen durchgelassen werden.

Obwohl Zn ($A.W. = 63$) für die Spitze A ganz durchlässig ist, ist Cu ($A.W. = 65$) verhältnismäßig undurchlässig für sie. Die Unstetigkeit im Gange des Absorptionskoeffizienten tritt zwischen den Atomgewichten 63 und 65 auf.

Die Wellenlängen der drei in Rede stehenden Spitzen sind[1]):

A: $1{,}308 \times 10^{-8}$ cm,
B: (Duplett) $1{,}113 \times 10^{-8}$ cm und $1{,}095 \times 10^{-8}$ cm,
C: (Duplett) $0{,}951 \times 10^{-8}$ cm und $0{,}923 \times 10^{-8}$ cm.

Wir wissen[2]), daß

$$\lambda_{Cu} = 1{,}55 \times 10^{-8} \text{ cm und } 1{,}40 \times 10^{-8} \text{ cm},$$
$$\lambda_{Zn} = 1{,}45 \times 10^{-8} \text{ cm und } 1{,}30 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

ist. Das Spektrum des Arsens ist noch nicht veröffentlicht worden. Wenn wir auf Grund der Moseleyschen Formel extrapolieren (unter der Annahme, daß die Atomzahl des Arsens 33 ist), so finden wir:

$$\lambda_{As} = 1{,}195 \times 10^{-8} \text{ cm und } 1{,}080 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Wie wir gesehen haben, ist Arsen für die Spitze C undurchlässig, Zink für die Spitzen B und C, Kupfer für die Spitzen A, B und C. Andererseits ist in derselben Arbeit (12) der Nachweis erbracht worden, daß Kupfer für eine Linie im Osmiumspektrum durchlässig ist, die von Steinsalz bei $28{,}5^0$ reflektiert wird. Die Wellenlänge dieser Linie ist $1{,}38 \times 10^{-8}$ cm. Die interessante Vergleichung dieser Wellenlängen ist leicht ausführbar.

Eine Substanz ist besonders durchlässig für die Strahlung, die sie aussendet. Wenn man beispielsweise einen Palladiumschirm in den Gang der aus einer Palladiumröhre kommenden Strahlen stellt und die allgemeine Kurve der Reflexion unter allen Winkeln mißt, so treten die

1) Siehe am Ende dieser Arbeit.
2) s. Moseley, Phil. Mag. (6) 26, 1024, 1913.

Palladium-Spitzen stark hervor. Andererseits verschwindet die gesamte allgemeine Strahlung, deren Wellenlänge kürzer ist als die der vom Palladium ausgesandten, und die, wenn auch gering, so doch ohne Anwesenheit eines Schirmes durchaus merklich ist, nunmehr gänzlich. Mittels dieser Anordnung kann man ein sehr homogenes Strahlenbündel erhalten. (Man vergleiche hierzu die Fig. 2 und 7 der Arbeit von W. H. Bragg, Proc. Roy. Soc. (A) **89**, 432 bzw. 434, 1914.)

Der Umstand, daß man einen reflektierenden Kristall und einen Absorptionsschirm in der Weise vereinen kann, daß man als Reflektor einen Kristall benutzt, der das absorbierende Atom enthält, hebt den Unterschied zwischen dem Mechanismus der Absorption und jenem der Reflexion hervor. Soweit die Versuche bisher gediehen sind, ist das Reflexionsvermögen eines Atoms für alle Wellenlängen einfach proportional dem Atomgewicht. In dem Gültigkeitsbereiche dieses Gesetzes besteht keine Unstetigkeit. Andererseits steht die Absorption monochromatischer Strahlung seitens eines Atoms unzweifelhaft in Zusammenhang mit dem Mechanismus der Umwandlung von Röntgenstrahlenenergie in Kathodenstrahlenenergie.

W. H. Bragg[1]) hat indessen gezeigt, daß außer der Umwandlung von Röntgenstrahlenenergie in Kathodenstrahlenenergie noch ein weiterer Effekt berücksichtigt werden muß, der bei der Absorption in Frage kommt. Die von einer Rhodiumröhre ausgehenden Röntgenstrahlen wurden an Steinsalz reflektiert und in der üblichen Weise gemessen. Ein etwa 0,4 mm dickes Stück eines Diamants wurde in den Gang der Strahlen gebracht und absorbierte daher die Strahlen in einem bestimmten Maße. Nun reflektiert die Diamantebene (111) den Hauptstrahl des Rhodiums (ein Duplett) unter den Winkeln $8^0 35'$ und $8^0 39'$. Wenn der Diamant langsam durch diese Winkel gedreht wurde (um eine Bogenminute zur Zeit), ergab sich, daß die Absorption viel größer war, wenn der Diamant reflektierte. Beispielsweise nahm die Intensität des Strahles, der durch den Diamant hindurch ging und danach am Steinsalz reflektiert wurde, im Verhältnis 100 : 70 ab, als der Diamant mit den Primärstrahlen einen Winkel von $8^0 35'$ bildete. Das Duplett wurde in der Absorptionsbande ebenso wie im ursprünglichen Strahl eben aufgelöst, wenn es vom Diamant reflektiert wurde. Der Effekt ist der Absorptionsbande in dem von Kaliumchloratkristallen reflektierten Licht analog (siehe im ersten Abschnitt). In Fig. 9 gibt die untere Kurve die Stärke des am Diamant reflektierten Strahlenbündels

1) Nature, 12. März 1914.

wieder, die obere Kurve die Stärke des vom Diamant durchgelassenen und vom Steinsalz reflektierten.

Man kann sich die Eigentümlichkeit der Absorption zunutze machen, um den Effekt einer zur Untersuchung stehenden Strahlung zu verstärken. Man kann die Ionisierungskammer des Spektrometers mit Methylbromiddampf füllen, wenn es darauf ankommt, die Intensität der Strahlen zu messen, die aus Rhodium-, Palladium- oder Silberröhren kommen. Andererseits hebt das Silber der photographischen Platte alle die Strahlen stark hervor, deren Wellenlänge kleiner ist als die, welche das Silber selbst aussendet. Es verursacht das Auftreten einer starken Bande im Spektrum, das von einer Platin- oder Wolframröhre ausgeht,

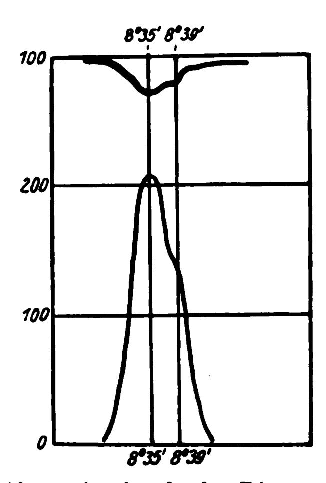


Fig. 9. Obere Kurve: Absorptionsbande des Diamants (111); untere Kurve: Reflexionskurve des Diamants (111).

weil es alle die Strahlung verstärkt, die der heterogenen Strahlung der Röhre angehört und — beispielsweise im Steinsalzspektrum — zwischen den Zwischenwinkeln 0^0 und etwa $4^0 30'$ liegt.

Sechster Abschnitt.

Die Struktur der Kristalle.

Mit Hilfe der Laueschen Photogramme haben wir zuerst einigermaßen eine Vorstellung von der Atomstruktur der Kristalle erhalten. Durch eine Analyse des Laueschen Photogramms der Zinkblende zeigte W. L. Bragg (3), daß die Intensität und die Verteilung der Flecken gewissen einfachen Gesetzen folgten. Es stellte sich heraus, daß sich

das Photogramm zurückführen ließ auf die Beugung eines kontinuierlichen Spektrums, dessen intensiver Teil zwischen bestimmten Grenzen liegt, seitens eines Gitters, dessen Punkte auf einem flächenhaft zentrierten kubischen Raumgitter angeordnet sind. Es gibt dreierlei kubische Raumgitter: das einfache kubische, das zentrierte kubische und das flächenhaft zentriert kubische. Es wurde nachgewiesen, daß das Beugungsgitter, das der Zinkblendekristall bildete, der letztgenannten Art angehörte. Eine spätere Untersuchung hat dargetan, daß die Zinkatome in der Zinkblende auf diesem Gitter angeordnet sind, und daß sie die doppelte beugende Wirkung haben wie die Schwefelatome. Da ihr Einfluß den des Schwefels überwiegt, ist der vorstehende Schluß erklärt. Ferner zeigt die Kurve, die Moseley und Darwin für die Intensitätsverteilung im Spektrum gefunden haben, daß die Grenzen, die auf Grund der Analyse der Laueschen Photogramme dem intensiven Teile des Spektrums zugewiesen worden sind, der Wahrheit sehr nahe kamen.

Eine ziemlich ähnliche Analyse des Laueschen Zinkblende-Photogramms hat G. Friedel (16) ausgeführt. Friedel gelangte zu demselben Ergebnis. Er ordnete die Punkte in der Reihenfolge der Dichte der Netzebenen an, von denen sie reflektiert werden, und kam zu dem Schlusse, daß das Beugungsgitter in ZnS von der „oktaedrischen Art“ (flächenhaft zentrierter kubischer Typus) wäre.

Das Röntgenstrahlenspektrometer liefert indessen ein weit bequemeres Mittel zur Untersuchung der Kristallstruktur, als es die Untersuchung der Beugungsspektrogramme ist, und zwar infolge der quantitativen Messungen, die es ermöglicht. Wegen einer logischen Entwicklung des Gegenstandes muß ich den Leser auf die Originalveröffentlichungen verweisen. Hier werde ich nur einen Überblick über die Untersuchungsmethoden und die erhaltenen Ergebnisse geben können.

Wenn wir die Fläche (hkl) eines Kristalls untersuchen, können wir die Struktur als aus einer Reihe zu der Fläche paralleler reflektierender Ebenen bestehend ansehen. Die aufeinander folgenden Ebenen können ungleichmäßig verteilt sein und verschiedene Atome enthalten, aber in einer konstanten Entfernung, die wir $d_{(hkl)}$ nennen wollen, wiederholt sich das Muster dieser Ebenen. Wenn wir diese Kristallfläche im Spektrometer montieren und monochromatische Röntgenstrahlung von bekannter Wellenlänge auf sie auffallen lassen, wird eine Reflexion nur dann auftreten, wenn die Gleichung

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

erfüllt ist. Daher können wir durch Messung von θ auch d bestimmen.

Dies geschieht für alle einfachen Flächen des Kristalls. Die Messung von d für mehrere Flächen des Kristalls setzt uns in den Stand, einen kleinen Block der Struktur zu skizzieren, der die Einheit des Musters darstellt, aus dem der ganze Kristall aufgebaut ist. Wenn wir irgendeinen neuen Kristall untersuchen, kennen wir zunächst die Zahl der Moleküle nicht, aus denen sich die Einheit des Musters zusammensetzt; wenn wir aber die Dimensionen dieser Einheit kennen, ist die Berechnung der Zahl der darin enthaltenen Moleküle möglich.

Es sei V das Volumen der Einheit des Musters in cm^3, auf Grund der Spektrometermessungen berechnet;

ϱ sei die Dichte des Kristalls;

M sei die Masse eines Moleküls der Substanz in Grammen;

N sei die Anzahl der Moleküle im Volumen V.

Dann ist:

$$V\varrho = NM.$$

Die Dimensionen der Mustereinheit und die Anzahl der darin enthaltenen Moleküle sind nunmehr bekannt. Es bleibt noch ausfindig zu machen, wie die Atome im Innern jeder Einheit angeordnet sind.

Das geschieht durch Vergleichung der Intensität der Reflexion verschiedener Ordnungen an jeder Fläche des Kristalls. Wie wir gesehen haben, treten parallel zur Fläche (hkl) des Kristalls die Ebenen in Gruppen auf, die sich in Abständen d identisch wiederholen. Wenn man die Reflexion an dieser Fläche untersucht, bestimmt man die Lage der verschiedenen Ordnungen aus dem Abstande d zwischen den Gruppen. Die Intensität der verschiedenen Ordnungen wird indessen durch die in einer einzelnen Gruppe herrschende Anordnung bestimmt, gerade so, wie die Intensitäten der Spektren, die ein Liniengitter liefert, von der Natur der Striche abhängen. Bekanntlich haben alle Gitter in dieser Hinsicht ihre Besonderheiten; manche Ordnungen können infolge besonders kräftiger Betonung des Striches, den der teilende Diamant gezogen hat, ganz unsichtbar sein.

Bei dem vorliegenden Problem kann man die Intensitäten der verschiedenen Ordnungen mit Hilfe des Röntgenstrahlenspektrometers genau vergleichen. Aus diesen Intensitäten muß man die Struktur des Gitterelementes herleiten, man muß, mit anderen Worten, aus ihnen die Anordnung der zur reflektierenden Fläche parallelen Ebenen ermitteln. Es ist klar, daß, wenn man dies für mehrere Flächen eines Kristalls tun kann, damit die Stellungen der Atome in der Kristallstruktur vollkommen bestimmt sind. Man muß sich gegenwärtig halten, daß die Art der Einteilung der Ebenen in Gruppen ganz willkürlich ist, so lange sie

alle gleich sind. Wie wir sehen werden, besteht keine natürliche Anordnung der Atome eines Kristalls zu Molekülen. In mathematischer Hinsicht entspricht indessen die Gruppe der Linie eines Gitters.

Will man die Intensitäten der verschiedenen Ordnungen untersuchen, so ist es durchaus notwendig, ein geeignetes homogenes Röntgenstrahlenbündel zu benutzen. Die Wellenlänge muß klein sein, damit man mehrere Ordnungen beobachten kann, und ferner muß die allgemeine Strahlung in geringem Betrage vorhanden sein, damit sie nicht etwa die Spitzen mit geringer Intensität verdeckt. Erwiesenermaßen eignen sich Röhren mit Antikathoden aus Rhodium oder aus Palladium wunderbar für diesen Zweck. In Fig. 10 sind die von der Fläche (100) des Steinsalzes reflektierten Spektren einer Rhodiumantikathode wiedergegeben, und, wie man sieht, ist die monochromatische Strahlung im Vergleich zur allgemeinen sehr intensiv. Ferner sind in dem Spektrum nur zwei „Linien" enthalten, von denen die eine viel intensiver ist als

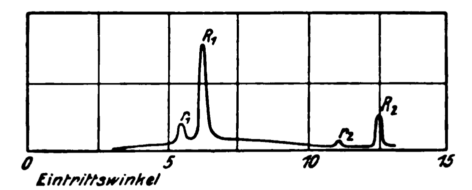


Fig. 10. Spektren der Rhodiumstrahlen an (100)-Ebenen des Steinsalzes. (Diese Figur ist der Arbeit von W. H. Bragg und W. L. Bragg in Proc. Roy. Soc. [A] 88, 277—291, 1913, entnommen.)

die andere. Die Wellenlängen der intensiven Linien sind $0{,}607 \times 10^{-8}$ cm für Rhodium und $0{,}576 \times 10^{-8}$ cm für Palladium.

Die Wellenlänge der Spitze B des Platins ist $1{,}10 \times 10^{-8}$ cm. Man kann daher bequem doppelt so viele Ordnungen beobachten, wenn man statt des Platins Rhodium als Antikathode verwendet.

Natriumchlorid und Kaliumchlorid.

Fig. 11 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen an Steinsalz. Wie man sieht, liefern die Flächen (100) und (110) das, was wir eine „normale" Reihe von Spektren nennen können. Die höheren Ordnungen nehmen an Intensität stetig und regelmäßig ab. In der Figur sind nur drei Ordnungen zu sehen, aber man kann mehr beobachten. Beispielsweise liefert Bleiglanz (100) sechs Spektren mit regelmäßig abnehmender Intensität. Die Fläche (111) liefert hingegen ein schwaches erstes Spektrum.

Wenn wir die Fig. 12 betrachten, welche die Struktur des Steinsalzes wiedergibt, so erklären sich diese Eigentümlichkeiten. Parallel

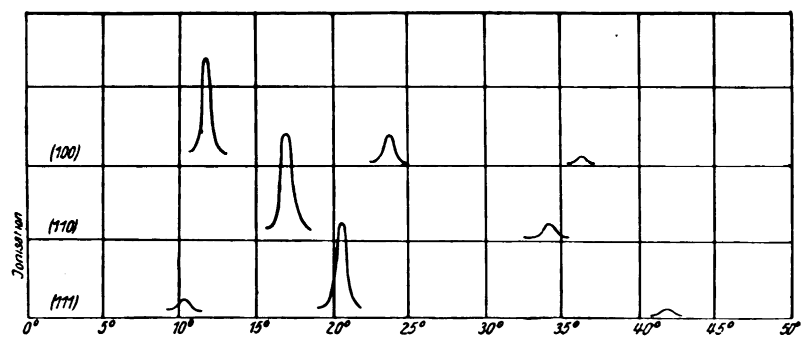


Fig. 11. Steinsalz (*Na Cl*). *Pd*-Strahlen.

zu den Flächen (100) und (110) besteht die denkbar einfachste Anordnung von Ebenen, denn die Ebenen sind ihrer Natur nach identisch

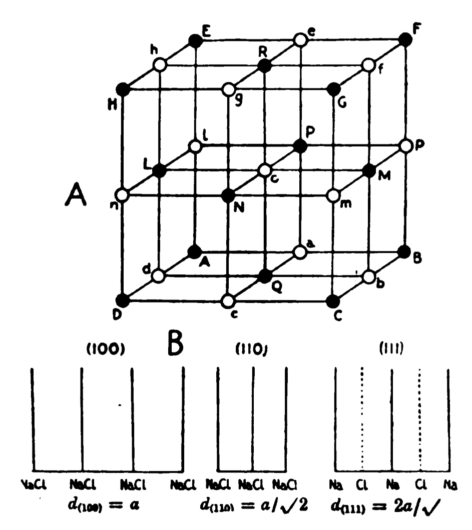


Fig. 12. (Diese Figur ist meiner Arbeit in Proc. Roy. Soc. [A] **89**, 468—489, 1914, entnommen.)

und sind äquidistant. Dagegen ist die Struktur des Kristalls parallel zur Fläche (111) komplizierter: hier enthalten die Ebenen (siehe Fig. 12B) abwechselnd nur *Na*-Atome und nur *Cl*-Atome. Die Folge dieser kom-

plizierten Struktur ist eine Verringerung der Intensität aller Spektren mit ungerader Ordnungszahl. Das Spektrum erster Ordnung entspricht dem Abstande d zwischen den Cl-Ebenen, aber das Vorhandensein von Ebenen auf halbem Wege zwischen diesen Cl-Ebenen führt dahin, das erste Spektrum auszutilgen, während es das zweite verstärkt. Wenn man bedenkt, daß das Verhältnis $d_{100} : d_{110} : d_{111}$, wie es aus den Spektren ermittelt wird, dasselbe ist, welches die Struktur in Fig. 12 ergibt, so ist, wie man sieht, das Material zugunsten der Auffassung, daß diese Struktur die Wahrheit darstellt, sehr beweiskräftig.

Untersucht man KCl statt $NaCl$, so sind die Spektren, die man erhält, ganz ähnlich. Die Reflexionswinkel der Spitzen sind nahezu dieselben, nur sind sie beim KCl alle um ungefähr 10 v. H. kleiner.

Es ist daher:

$$\frac{d_{KCl}}{d_{NaCl}} = 1{,}10.$$

Das ist zu erwarten, weil das Molekularvolumen von KCl im Verhältnis

$$\frac{\text{Mol.Vol.}\, KCl}{\text{Mol.Vol.}\, NaCl} = \frac{74{,}5}{1{,}99} \Big/ \frac{58{,}5}{2{,}17} = 1{,}39$$

größer ist als das von $NaCl$. Das Verhältnis der räumlichen Abstände müßte die Kubikwurzel aus dieser,

$$\sqrt[3]{1{,}39} = 1{,}11$$

sein. Indessen ist das erste von der Fläche (111) kommende Spektrum, das beim Steinsalz schwach ist, beim KCl unsichtbar. Das bedeutet, daß die K-Ebenen das von den Cl-Ebenen herrührende Spektrum ganz und gar vernichten (siehe Fig. 12), oder daß die Cl- und die K-Ebenen hinsichtlich ihres Reflexionsvermögen als identisch angesehen werden können. Das ist natürlich, da ja die Atomgewichte des Kaliums und des Chlors so nahe beieinander liegen.

Der Diamant.

Der Diamantkristall ist kubisch und gehört entweder der holoedrischen oder der tetraedrischen Klasse dieses Systems an. Seine Struktur ist in einer Arbeit beschrieben worden, die im Juli 1913 in der Royal Society verlesen worden ist (11). Die Spektren von der Fläche (111) sind in Fig. 13 wiedergegeben.

Die wichtigste Eigentümlichkeit, die an diesen Spektren zu bemerken ist, ist die, daß das zweite Spektrum fehlt, obwohl das erste,

dritte, vierte und fünfte ausgeprägt sind. Das bedeutet eine Reihe reflektierender Ebenen gleich denen in Fig. 14.

Der Abstand AB ist gleich dem Vierfachen von AA'. Es läßt sich leicht beweisen, daß das zweite Spektrum verschwindet, wenn eine solche Reihe von Ebenen reflektiert, denn die von den Ebenen ABC

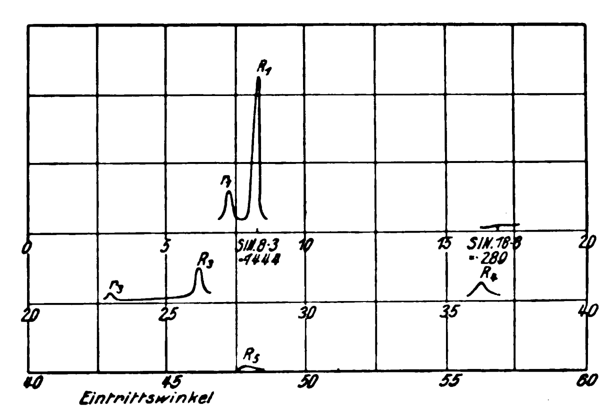


Fig. 13. Spektren der Rhodiumstrahlen an (111)-Flächen des Diamants. (Diese Figur ist der Arbeit von W. H. Bragg und W. L. Bragg in Proc. Roy. Soc. [A] 88, 277—291, 1913, entnommen.)

kommenden Wellen unterscheiden sich in Phase von den an $A'B'C'$ reflektierten um π. Dagegen unterscheiden sich die beiden Gruppen von Ebenen, ABC und $A'B'C'$, beim ersten dritten und fünften Spektrum nur um $\frac{\pi}{2}$ in Phase voneinander, während sie beim vierten Spek-

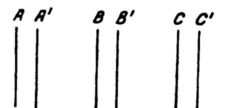


Fig. 14. (Diese Figur ist der Arbeit von W. H Bragg und W. L. Bragg in Proc. Roy. Soc. [A] 88, 279—291, 1913, entnommen.)

trum in derselben Phase sind. Die Eigentümlichkeiten der in Fig. 13 wiedergegebenen Spektren sind somit erklärt. Zusammen mit den Reflexionswinkeln an den Flächen (100) und (110) führen diese Daten auf eine einfache Struktur für den Diamant. Wir nehmen ein flächenhaft zentriertes kubisches Raumgitter an. Vier einander benachbarte Punkte dieses Gitters sind sozusagen in den Ecken eines Tetraeders angeordnet. Wir nehmen nun ein zweites, ähnliches und paralleles,

flächenhaft zentriertes kubisches Raumgitter, das so angeordnet sein soll, daß einer seiner Punkte im Mittelpunkte des ersten Tetraeders liegt. Daraus folgt, daß alle seine übrigen Punkte in den Mittelpunkten ähnlicher Tetraeder liegen. Die Kohlenstoffatome liegen in sämtlichen Punkten der beiden Gitter. Machen wir von dieser Struktur ein Modell, so sehen wir, daß jedes Kohlenstoffatom vier Nachbarn hat, die in einem Tetraeder um es angeordnet sind, und daß sämtliche Kohlenstoffatome identisch gelegen sind. Wegen der Schwierigkeit, eine dreidimensionale Anordnung abzubilden, sei der Leser wegen der Schemata und Photogramme der Struktur auf die Originalveröffentlichung (11) verwiesen.

Zinkblende, Flußspat, Kuprit.

In der Zinkblende sind die Zinkatome auf einem flächenhaft zentrierten kubischen Raumgitter angeordnet, die Schwefelatome auf einem anderen, und die beiden Raumgitter haben in bezug aufeinander dieselbe Lage wie die beiden flächenhaft zentrierten Raumgitter im Diamant. Der Umstand, daß die Atome von zweierlei Art sind, führt indessen die holoedrische Symmetrie der Diamantstruktur auf einen hemiedrischen (ditesseral polaren) Typus zurück. Das ist die Symmetrie, welche die Zinkblendekristalle in Wirklichkeit aufweisen.

Flußspat und Kuprit seien als Kristalle erwähnt, deren Struktur sich als ausnehmend einfach herausgestellt hat.

Eisenpyrit.

Die Struktur, die dem Eisenpyrit zugeschrieben wird, ist in Fig. 15 dargestellt; sie ist komplizierter als irgendeine der bisher untersuchten. Die Eisenatome sind auf einem flächenhaft zentrierten Raumgitter angeordnet; überhaupt haben die Metallatome aller bisher untersuchten einfachen kubischen Kristalle diese Anordnung. Wenn die Schwefelatome sich in den Mittelpunkten der Würfel in Fig. 15 befänden, würden die Eisen- und Schwefelatome die Anordnung der Kalzium- und Fluoratome im Flußspat haben. Statt dessen ist jedes einzelne Schwefelatom aus dieser symmetrischen Lage verschoben. Symmetriebetrachtungen verlangen, daß diese Verschiebung in der Weise erfolgen muß, wie es die Figur zeigt. Wir wählen eine sich nicht schneidende Gruppe von Würfeldiagonalen, um die trigonalen Achsen der Struktur darzustellen, und verschieben jedes Schwefelatom auf einer von ihnen. Es läßt sich zeigen, daß der Betrag der Verschiebung so groß ist, daß das Schwefelatom die Würfeldiagonale annähernd im Verhältnis 1:4

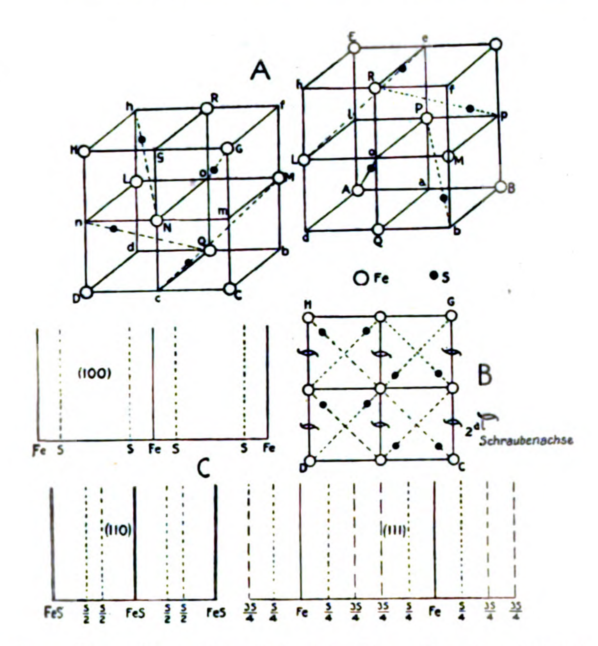


Fig. 15. (Diese Figur ist meiner Arbeit in Proc. Roy. Soc. [A] 89, 468–489, 1914, entnommen.)

teilt. Diese Struktur hat dieselbe Symmetrie (die tesseral zentrale), wie sie auch ein Eisenpyritkristall aufweist.

Die Intensitäten der vom Pyrit gelieferten Spektren sind in der nachfolgenden Tabelle II aufgeführt.

Tabelle II.

Pyrit. *Rh*-Strahlen.

Fläche	1. Spektrum	2. Spektrum	3. Spektrum	4. Spektrum	5. Spektrum
(100)	100 13,0°	0	0	14 53,8°	4 69,0°
(110)	100 18,1°	50 37,2°	0	0	
(111)	80 11,4°	100 22,6°	50 34,2°	0	22 58,8°

Die Zahlen in dieser Tabelle stellen die Intensitäten der Spektren dar; die Winkel sind die, unter denen die Ionisierungskammer ein-

gestellt ist, also die doppelten Zwischenwinkel der Reflexion. Wie ersichtlich, haben die Spektren in keinem Falle den „normalen" Typus; die Struktur ist parallel zu allen drei Hauptflächen des Kristalls komplex. Aus eben diesem Grunde müssen wir annehmen, daß die Schwefelatome aus ihren symmetrischsten Stellungen verschoben sind, wie es Fig. 15 zeigt. Diese Figur gibt auch die Struktur der zu den Hauptflächen parallelen Ebenen wieder, und aus deren Betrachtung erklären sich die hauptsächlichen Eigentümlichkeiten der Spektren. Beispielsweise sind die beiden zur Fläche (100) parallelen S-Ebenen in bezug auf die Fe-Ebenen so angeordnet, daß sie sowohl die Reflexion zweiter Ordnung als auch die dritter Ordnung vernichten (vgl. die Tabelle). Die $\frac{S}{2}$-Ebenen, die nahezu halbwegs zwischen den zu (110) parallelen FeS-Ebenen liegen, streben, das Spektrum zweiter Ordnung im Vergleich zu jenem erster Ordnung zu verstärken. Bei den Ebenen (111) ist die Anordnung komplizierter, aber eine oberflächliche Untersuchung genügt, um zu erklären, weshalb das Spektrum fünfter Ordnung so stark ist.

Der Eisenpyritkristall unterscheidet sich von den bereits betrachteten dadurch, daß die Stellung der Schwefelatome nicht durch die Symmetrie der Struktur festgelegt ist. Die eine Koordinate ist veränderlich; das ist das Verhältnis, in welchem das Schwefelatom die Würfeldiagonale teilt. Um die genaue Stellung des Schwefelatoms zu finden, muß man eine genauere quantitative Vergleichung der Ordnungen zu Hilfe nehmen. Die empirischen Gesetze, auf welche sich die Vergleichung gründet, wollen wir nunmehr betrachten.

Siebenter Abschnitt.

Die quantitative Vergleichung zwischen den Intensitäten der Spektren verschiedener Ordnung.[1])

Man hat gewisse empirische Gesetze aufgestellt (17), um die Intensitäten der Spektren verschiedener Ordnung zu erklären. Das wichtigste dieser Gesetze läßt sich folgendermaßen ausdrücken:

Die Amplituden der von zwei verschiedenen Atomen gebeugten Röntgenstrahlen sind unter sonst identischen Bedingungen proportional den Atomgewichten.

Den direktesten Beweis, den wir bisher erhalten haben und der den wichtigen Punkt des Gesetzes betrifft, wonach sich das „Beugungs-

1) Der Debye-Effekt wird im folgenden Abschnitt behandelt werden.

vermögen" eines Atoms ändert wie sein Atomgewicht, liefert die Reihe der mit dem Kalzit, $CaCO_3$, isomorphen Kristalle. Es läßt sich zeigen, daß die Kristalle $NaNO_3$, $CaMg(CO_3)_2$, $CaCO_3$, $MnCO_3$ und $FeCO_3$ alle dieselbe Struktur senkrecht zu ihren trigonalen Achsen haben. Die aufeinander folgenden Ebenen (111) im Kalzit beispielsweise liegen gleich weit auseinander, und Ebenen, die Kalziumatome enthalten, wechseln mit solchen ab, die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome enthalten. Wie wir gesehen haben, liefert eine derartige Struktur Spektren, die in den ungeradzahligen Ordnungen im Vergleich zu denen der geradzahligen Ordnungen schwach sind. Die Intensitäten dieser Spektren sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle III.

Fläche (111), der Kalzit-Klasse. *Pd*-Strahlen.

Spektren	1. Ordnung	2. Ordnung	3. Ordnung	4. Ordnung
$NaNO_3$ 23 62	100 11,6°	50 23,2°	0 —	0 —
$CaMg(CO_3)_2$ 32 60	100 12,8°	100 24,5°	0 —	8 52,2°
$CaCO_3$ 40 60	30 11,2°	100 23,4°	0 —	14 48,2°
$MnCO_3$ 55 60	0 —	100 25,9°	0 —	10 52,5°
$FeCO_3$ 56 60	0 —	100 26,2°	0 —	0 —

Das Vorkommen der CO_3-Ebenen halbwegs zwischen den Metallebenen wirkt auf die Auslöschung des ersten Spektrums hin. Beim $NaNO_3$ hat das Metall wenig Einfluß. Beim $MnCO_3$ und $FeCO_3$ löschen die *Fe*- bzw. *Mn*-Ebenen die Reflexion der ersten Ordnung vollständig aus. Man kann kaum umhin, den Schluß zu ziehen, daß dies daher kommt, daß das Gewicht eines Eisenatoms sehr nahezu gleich dem einer CO_3-Gruppe ist ($Fe = 56$, $CO_3 = 60$). Das würde bedeuten, daß wir, um das Reflexionsvermögen einer Ebene zu finden, die Atomgewichte der in ihr liegenden Atome addieren müssen, wobei das Verhältnis, in dem sie vorkommen, gebührend zu berücksichtigen ist, oder wir können sagen, daß das Reflexionsvermögen proportional der Masse in der Flächeneinheit ist. Durch die Untersuchung anderer Kristalle hat diese Annahme an Gewicht gewonnen.

Wir wollen annehmen, wir messen die Intensität der Reflexion $n$ter Ordnung an der Fläche eines Kristalls, in dem die Anordnung

der Ebenen die in Fig. 16 (b) angedeutete sein soll. Wir wollen nun annehmen, es sei theoretisch möglich, die Intensität der Reflexion an dieser Anordnung der Ebenen mit der Intensität der Reflexion an der Anordnung von Ebenen zu vergleichen, wie sie Fig. 16 (a) zeigt, wo die A- und die B-Ebenen zusammenfallen. Die Masse der A-Ebene per Flächeneinheit ist M_1 und die der B-Ebene M_2. Da die Amplituden, die von diesen Ebenen reflektiert werden, in demselben Verhältnis zueinander stehen wie ihre Massen, können wir nach dem Parallelogramm der

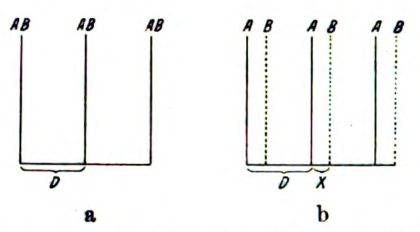


Fig. 16. (Diese Figur ist meiner Arbeit in Proc. Roy. Soc. [A] **89**, 468—489, 1914, entnommen.)

Kräfte die Intensität der in den beiden Fällen reflektierten Strahlung miteinander vergleichen. Es ist:

$$\frac{I_n'}{I_n} = \frac{M_1{}^2 + M_2{}^2 + 2 M_1 M_2 \cos \frac{2\pi n x}{d}}{(M_1{}^2 + M_2)^2}.$$

Die von den beiden Ebenen ausgehenden Wellen sind im Falle (a) in derselben Phase, im Falle (b) unterscheiden sie sich in Phase voneinander um $\frac{2\pi n x}{d}$.

Dieses Rechnungsverfahren können wir auf eine Gruppe von Ebenen anwenden, die beliebig komplex ist. Es enthält nur die Berechnung der Resultierenden aus mehreren Vektoren. Die Ebenen der Fig. 16 (a) würden eine Reihe „normaler" Spektren

$$I_1,\ I_2,\ I_3,\ I_4,\ I_5$$

liefern. Die Ebenen der Fig. 16 (b) liefern eine Reihe

$$I_1',\ I_2',\ I_3',\ I_4',\ I_5',$$

die Anomalien aufweist. Es müßte indessen möglich sein, diese Anomalien unter Berücksichtigung des oben berechneten Faktors I'/I zu erklären. Beispielsweise stellt sich beim Pyrit (100) der auf Grund der Struktur in Fig. 15 berechnete Faktor I'/I für das zweite und dritte Spektrum als verschwindend klein heraus. Wir haben bereits qualitativ gesehen, daß diese Spektren schwach sein müssen; nunmehr

können wir quantitativ erklären, weshalb sie zu schwach sind, um gefunden zu werden.

Es ist ein rohes empirisches Gesetz, daß die normalen Intensitäten I_1, I_2, I_3, I_4, I_5 im Verhältnis

$$100:20:7:3:1$$

zueinander stehen. Nehmen wir dieses Gesetz als richtig an, so können wir leicht, wie oben, das Intensitätsverhältnis zwischen den von den Pyritflächen reflektierten Spektren berechnen. Der Faktor I'/I wird für jedes Spektrum berechnet, und mit diesem Faktor wird die ideale Normalintensität multipliziert. Die nachstehende Tabelle IV zeigt die Ausführung dieser Untersuchung am Pyrit.

Tabelle IV.

		1. Spektrum	2. Spektrum	3. Spektrum	4. Spektrum	5. Spektrum
(100)	beob.	100	0	0	14	4
	ber.	100	0	0	3	2,5
(110)	beob.	100	50	0	—	—
	ber.	100	48	17	3	4
(111)	beob.	80	100	50	0	22
	ber.	75	100	35	2	21

Wie ersichtlich sein wird, ist der Parallelismus durchaus so eng, wie nach der Natur der Annahmen erwartet werden konnte. Weitere Beispiele für die numerischen Intensitätsberechnungen wird man in der angeführten Arbeit finden.[1])

Achter Abschnitt.

Der Debye-Effekt.

In seiner Originalarbeit (1) erörtert Laue den mutmaßlichen Einfluß der Wärmebewegung der Atome auf die Beugung. Den Effekt dieser Bewegungen hat Debye (19) berechnet. Der Fall, den er betrachtet, ist einigermaßen ein Sonderfall, aber das gewonnene Ergebnis hat ein weites allgemeines Anwendungsgebiet. Der Einfluß der Wärmebewegung besteht darin, einen Faktor

$$e^{-\frac{kT}{f}x^2}$$

1) In der betreffenden Arbeit sind leider bei der numerischen Berechnung der Intensitäten beim Pyrit mehrere Versehen vorgekommen, die damals nicht bemerkt worden sind. Sie sind in der Tabelle berichtigt.

in jeden Ausdruck für die Stärke des reflektierten Strahlenbündels einzuführen. In diesem Faktor ist:

$T =$ Temperatur,

$k = 1{,}346 \times 10^{-16}$ Erg, die Boltzmannsche Konstante,

$x = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Die Konstante f ist so beschaffen, daß die potentielle Energie des Atoms, wenn dieses um eine Strecke r aus seiner Ruhelage verschoben wird, gleich $\frac{1}{2} f r^2$ ist. Sie liefert die an dem verschobenen Atom angreifende zurückführende Kraft.

Die Konstante k stammt aus dem Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, daß in irgendeinem gegebenen Augenblick die Verschiebungen aller Atome irgendeine Gruppe von Werten $(\cdots \xi_n$ bis $\xi_n + d\xi_n$, η_n bis $\eta_n + d\eta_n$, ζ_n bis $\zeta_n + d\zeta_n \cdots)$ haben sollen. Die Wahrscheinlichkeit ist in der üblichen Bezeichnungsweise:

$$C e^{-\frac{f}{2kT} \cdot \Sigma_n (\xi_n^2 + \eta_n^2 + \zeta_n^2)} dS.$$

C hängt natürlich von der Gesamtzahl der Atome ab.

Wenn die Atome aus ihrer Ruhelage in der Reflexionsebene verschoben werden, nimmt offenbar ihr Beitrag zur Amplitude der reflektierten Welle ab. Der Betrag dieser Abnahme läßt sich für jede Verschiebung berechnen, und der vorstehende Ausdruck gibt den Bruchteil der Atome an, deren Verschiebung zwischen irgendwelchen gegebenen Grenzen liegt. Die Rechnung führt direkt auf den Debyeschen Faktor

$$e^{-\frac{kTx^2}{f}}.$$

Wenn wir den Beugungseffekt als eine Reflexion an Netzebenen der Struktur ansehen wollen, ist es bequemer, diesen Ausdruck in der Form zu benutzen, die ihm C. G. Darwin (20) (S. 325) gegeben hat. Bei der Temperatur T wird der Ausdruck für die Wirkung der Reflexion den Faktor

$$e^{-\frac{kT}{fd^2}(2n\pi)^2}$$

enthalten. Hier ist d der Abstand zwischen den Ebenen, n die Ordnungszahl der Reflexion. Es ist klar, daß dieser Faktor mit zunehmender Ordnungszahl der Reflexion sehr schnell wachsen kann.

Mit Erlaubnis von W. H. Bragg bin ich in der Lage, die in Fig. 17 dargestellten Ergebnisse hier wiederzugeben.

Wir haben hier in der ersten, zweiten und dritten Ordnung die Reflexion der Hauptlinie des Rhodiums an $NaCl$ (100). In der dritten

Ordnung ist diese Doppellinie gänzlich in ihre beiden Komponenten aufgelöst. Die eine Kurvengruppe wurde aufgenommen, als der Kristall sich auf 15° C befand, die andere, als er sich auf 370° C befand. Die Verschiebung der Kurven nach links rührt von der Wärmeausdehnung des Kristalls her. Diese erhöht den Abstand d, und infolgedessen wird der Winkel θ kleiner. Die Intensitätsabnahme der Spitzen ist der Debye-Effekt. Man wird bemerken, daß das dritte Spektrum eine stärkere Abnahme erfährt als das zweite, das zweite eine stärkere als das erste.

Wenn man f aus den Reststrahlen berechnet, ist die Größenordnung des berechneten Debye-Effektes dieselbe wie die des tatsächlich gefundenen.

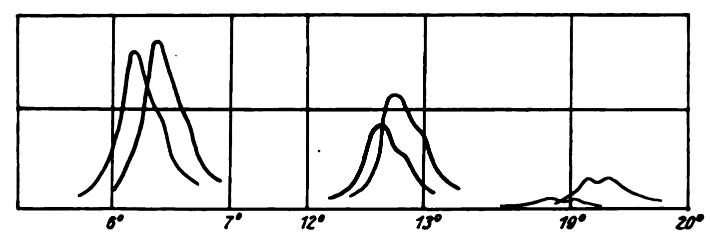


Fig. 17. Debye-Effekt. $NaCl$ (100). Spektren bei 15° C und bei 375° C. In dieser Figur ist der Maßstab für die Ordinaten der Spitze erster Ordnung halb so groß gewählt wie jener für die Ordinaten der Spitzen zweiter und dritter Ordnung. (Diese Figur verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn W. H. Bragg.)

Sind I_1, I_2, I_3 die Intensitäten der Spektren bei 15°, I_1', I_2', I_3' jene bei 375°, so ist, wie W. H. Bragg gefunden hat,

$$I_1/I_1' = 1{,}07,$$
$$I_2/I_2' = 1{,}26,$$
$$I_3/I_3' = 1{,}94.$$

Dagegen ist beim Flußspat die Änderung in der Intensität der Spektren sehr gering. Für die Fläche (110) ist

$$\frac{I_1}{I_1'} = \frac{I_2}{I_2'} = 0{,}95.$$

Dieses Verhältnis läßt sich leichter messen als eins von der Art I_1/I_1', denn im letzteren Falle muß einige Zeit zwischen den Messungen am heißen und am kalten Kristall verstreichen.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen am 28. März 1914.)

Besprechungen.

A. Gockel, Die Radioaktivität von Boden und Quellen. Heft 5 aus der Sammlung Vieweg. 108 S. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1914. Geheftet 3 M.

Nach der Absicht des Verfassers ist die vorliegende Schrift in erster Linie für die Freunde der Geologie und der verwandten Wissenschaften, sodann auch für den Mediziner, Chemiker und Physiker bestimmt. Ihre Hauptteile sind folgende: I. Einleitung, II. Die Radioaktivität der die Erdkruste bildenden Gesteine, III. Die radioaktiven Mineralien, IV. Die Radioaktivität der Bodenluft, V. Die vom Boden ausgehende Strahlung, VI. Die Radioaktivität der Quellen, VII. Radioaktivität und Erdwärme, VIII. Messungen. Der Schrift ist ein ausführlicher Literaturnachweis beigegeben.

A. Gockel ist der Berufene für die Abfassung einer Einzelschrift über die Radioaktivität von Boden und Quellen, denn er kennt dank seiner eigenen wertvollen Arbeiten auf diesem Gebiet genau den behandelten Stoff und ist ein urteilsfähiger Kenner der einschlägigen Literatur. Er hat die gestellte Aufgabe in vorzüglicher Weise gelöst. Seine Schrift hat ein ziemlich großes Material in sachgemäßer Anordnung, streng wissenschaftlicher Fassung und doch leicht verständlicher Darstellung verarbeitet.

A. E. Haas, Der Geist des Hellenentums in der modernen Physik. Antrittsvorlesung. 32 S. Veit & Co., Leipzig, 1914. 1.20 M.

Am Anfang der Schrift findet sich folgender Satz: „Aus dem Geiste des Hellenentums wurde die Physik geboren, und darum spiegelt sie diesen Geist auch in unseren Tagen noch klar und deutlich wieder.“ Im Laufe seiner Vorlesung führt Herr Haas so ziemlich alle leitenden Ideen der physikalischen Forschung in den letzten drei Jahrhunderten auf griechische Philosophen zurück.

Der Verfasser befindet sich mit seiner Auffassung von dem Einfluß griechischer Philosophie in einem Irrtum. An der Entwicklung der Physik hat das Hellenentum keinen Anteil, die moderne Physik ist eine Schöpfung germanischen Geistes, sie wurde in Ablehnung griechischen Denkens von Galilei und Newton begründet; der größte physikalische Genius, Faraday, stand nicht einmal mittelbar unter dem Einfluß griechischer Philosophie. Es findet sich in der neuzeitlichen physikalischen Literatur manches, was an die Denkweise griechischer Philosophen und Sophisten erinnert, aber es ist unfruchtbares Blendwerk.

E. H. Riesenfeld, Anorganisch-chemisches Praktikum. Qualitative Analyse und anorganische Präparate. 3. Aufl. XIV u. 333 S. S. Hirzel, Leipzig, 1913. Geb. 6 M.

Das für das Anfängerpraktikum als Leitfaden bestimmte Büchlein (338 S.), das in kurzer Zeit schon drei Auflagen erfahren hat, verrät in allen seinen Teilen die reiche Erfahrung, die der Verfasser seit vielen Jahren in einem vorzüglich geleiteten Unterrichtslaboratorium gewonnen hat. Dem speziellen Teil sind einige Winke für das praktische Arbeiten

vorangestellt und, was besonders zweckmäßig sein dürfte, eine klare Definition und Ableitung aller jener Grundbegriffe, die in der Vorlesung nur zu oft, als elementar, rasch übergangen werden, die aber bekanntermaßen gerade dem Anfänger immer die meisten Schwierigkeiten bereiten. Von dem gewohnten Analysengang wird dadurch etwas abgewichen, daß die Reaktionen auf die später immer wiederkehrenden, wichtigsten Säuren vorweggenommen werden. Der dann folgenden Besprechung der Reaktionen auf die Kationen — auch eine Reihe seltenerer, aber für die Industrie wichtig gewordener Metalle, z. B. Wolfram, Molybdän und Uran, sind samt ihrem Trennungsgang aufgenommen — sind an geeigneter Stelle kurze Exkurse ins Gebiet der theoretischen und physikalischen Chemie, sowie Vorschriften zur Herstellung von 60 Präparaten eingefügt. Bei den letzteren finden auch die elektrolytischen Darstellungsmethoden gebührende Berücksichtigung. Überhaupt scheint mir der Wert dieses ausgezeichneten Anfängerpraktikums in der harmonischen Behandlung des rein theoretischen und praktischen Elementes zu liegen, während es bisher üblich war, die eine Richtung auf Kosten der anderen einseitig hervorzukehren. P. Lipp.

Les progrès de la chimie en 1912. A. Hermann et fils, Paris, 1913. 7,50 fr.

Der vorliegende Band von 400 S. stellt eine autorisierte Übersetzung des Bandes IX der von der „Chemical Society“ in London herausgegebenen „Annual reports on the progress of chemistry“ ins Französische dar, die auf Veranlassung von A. Kling ausgeführt wurde. Die Verantwortung für den Inhalt tragen daher die englischen Berichterstatter und unsere rein sachliche Besprechung bezieht sich auf das englische Original.

Der Stoff ist eingeteilt in allgemeine und physikalische, anorganische, organische, analytische, physiologische Agrikultur- und pflanzenphysiologische Chemie, sowie Mineralchemie und endlich Radioaktivität.

Die einzelnen Berichterstatter haben es sich zur Aufgabe gemacht, aus dem ganz gewaltigen Tatsachenmaterial, das die chemische Forschung in einem einzigen Jahre zutage fördert, dasjenige herauszuschälen und besonders zu betonen, was wirklich von allgemeinerem wissenschaftlichen Interesse ist; denn ein großer Teil des experimentellen Materials ist lediglich „schmückendes Beiwerk“, das für Nichtspezialisten nur den Überblick über ein bestimmtes Gebiet erschwert. Diese Aufgabe ist in den „Progrès de la chimie“ recht glücklich gelöst. Was die Zuverlässigkeit und Vollständigkeit des Jahresberichtes anlangt, so ist er in diesen Punkten manchen ähnlichen deutschen Werken entschieden überlegen. Besonderen Wert gewinnt er für uns natürlich noch durch die lückenlose Berücksichtigung der englischen und französischen Literatur. P. Lipp.

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

F. Ehrenhaft, Über die Quanten der Elektrizität. Der Nachweis von Elektrizitätsmengen, die kleiner sind als das Elektron (nebst einem Beitrag über die Brownsche Bewegung in Gasen). Wien. Ber. **123**, 53 bis 155, 1914.

H. A. Erikson, The mobility of ions at different temperatures and constant gas density. Phys. Rev. **3**, 151—152, 1914.

A. E. Eve, Unidirectional currents within a carbon filament lamp. Nat. **93**, 32—33, 1914.

J. Franck u. G. Hertz, Über Zusammenstöße zwischen Elektronen und den Molekülen des Quecksilberdampfes und die Ionisierungsspannung derselben. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 457—467, 1914.

K. Fredenhagen, Thermische Elektronenemission und lichtelektrischer Effekt des Kaliums. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 201—219, 1914.

A. Hallermann, Über den Einfluß der Temperatur und der Okklusion von Gasen auf das lichtelektrische Verhalten von Metallen, Metalloxyden und Metallsulfiden. 34 S. Leipzig 1913.

F. Horton, The ionisation produced by certain substances when heated on a Nernst filament. Proc. Cambr. Phil. Soc. **17**, 414—424, 1914.

A. L. Hughes, On the long-wave limits of the normal photoelectric effect. Phil. Mag. **27**, 473—475, 1914.

G. Jaffé, Über die Sättigungskurve bei Ionisation mit α-Strahlen. Phys. Zeitschr. **15**, 353—360, 1914.

H. E. Ives, Additional data on the illuminating-photo-electric current relationship. Phys. Rev. **3**, 396, 1914.

W. H. Kadesch, The energy of photo-electrons from sodium and potassium as a function of the frequency of the incident light. Phys. Rev. **3**, 367 bis 374, 1914.

R. D. Kleeman, On the recombination of ions made by α-rays. Phil. Mag. **27**, 755—756, 1914.

I. Langmuir, Thermionenströme im hohen Vakuum. I. Wirkung der Raumladung. Phys. Zeitschr. **15**, 348—353, 1914.

I. Langmuir, Thermionenströme im hohen Vakuum. II. Die Elektronenemission seitens des Wolframs und die Wirkung von Gasresten. Phys. Zeitschr. **15,** 516—526, 1914.

J. E. Lilienfeld, A reply to Mr. Irving Langmuir's paper „the effect of space charge and residual gases on thermionic currents in high vacuum". Phys. Rev. **8**, 364—365, 1914.

J. H. Mackie, The diffusion of electrons through a slit. Proc. Roy. Soc. **90**, 69—72, 1914.

R. Pohl u. **P. Pringsheim,** Der Einfluß okkludierter Gase auf den selektiven Photoeffekt. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 336—344, 1914.

S. Prokrowski, Der Mechanismus des photoelektrischen Effekts nach den Untersuchungen der letzten Jahre. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, phys. T., 316—350, 1913.

G. Reboul, Sur l'action sélèctive des métaux dans l'effet photo-électrique. C. R. **158**, 477—479, 1914.

O. W. Richardson, The origin of thermal ionisation from carbon. Proc. Roy. Soc. **90**, 174—179, 1914.

O. W. Richardson, The theory of photoelectric and photochemical action. Phil. Mag. **27**, 476—488, 1914.

G. Rümelin, Über die Wiedervereinigung von Gasionen. Ann. d. Phys. **43**, 821—857, 1914.

A. H. Saxer, The nature and the velocity of migration of the positive ions in flames. Phys. Rev. **3**, 325—338, 1914.

F. Schmidt, Über die aktinodielektrische Wirkung. Ann. d. Phys. **44**, 477—496, 1914.

W. Schottky, Die Wirkung der Raumladung auf Thermionenströme im hohen Vakuum. (Zu dem gleichnamigen Aufsatz von I. Langmuir.) Phys. Zeitschr. **15**, 526—528, 1914.

Ch. Sheard, On the thermions produced by platinum. Phys. Rev. **3**, 144 bis 146, 1914.

L. Stramp, Contribution à l'étude du phénomène photo-électrique présenté par les diélectriques liquides. Bull. de Belg. 1914, 45—62.

M. Vogl, Ladungsbestimmungen an Goldteilchen. Wien. Ber. **122**, 1885 bis 1893, 1914.

A. Wehnelt u. **E. Liebreich,** Über die Energie der Elektronenemission glühender Körper. Phys. Zeitschr. **15**, 548—558, 1914.

H. A. Wilson, The Hall effect in flames. Phys. Rev. **3**, 375—381, 1914.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

M. Bonce-Bronèwice, Über die Bedingungen einer verschiedenartigen Einwirkung des Lichtes auf den Funken und über eine Methode, den Funken zu regulieren. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, phys. T., 431—453, 1913.

F. Braun, Bemerkung zu der Arbeit des Herrn Th. Svedberg, Wellenstromlichtbogen in Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. **15**, 464, 1914.

G. Claude, Influence du diamètre sur la différence de potentiel aux bornes des tubes au néon. Observation relative aux aurores boréales. C. R. **158**, 479—482, 1914.

E. Darmois et **M. Leblanc fils,** Sur le fonctionnement de l'arc alternatif à vapeur de mercure. C. R. **158**, 401—404, 1914.

R. F. Earhart, Discharge in a magnetic field. Phys. Rev. **3**, 103—114, 1914.

R. Holm, Zur Theorie des Glimmstroms. I. Phys. Zeitschr. **15**, 241—249, 1914.

R. Holm, Zur Theorie des Glimmstroms. II. Phys. Zeitschr. **15**, 289—293, 1914.

J. v. Kowalski, Elektrodenlose Ringentladung in Quecksilberdämpfen. Phys. Zeitschr. **15**, 249—250, 1914.

P. Ludewig, Die elektrischen Bedingungen beim Übergang vom Bogen- zum Funkenspektrum. Ann. d. Phys. **43**, 652, 1914.

E. Merkel, Über die Wechselstromentladung geringer Stromstärke zwischen Metallelektroden. Ann. d. Phys. **43**, 725—748, 1914.

P. Neubert, Über die Schichtung in reinen Gasen und ihre Beeinflussung durch Verunreinigungen. Phys. Zeitschr. **15**, 430—433, 1914.

L. Ratner, Sur une nouvelle forme de vent électrique. C. R. **158**, 565 bis 567, 1914.

A. Righi, Ricerche sperimentali sui raggi magnetici in diversi gas e miscugli gassosi. Mem. di Bologna **1**, 36, 1914.

A. Righi, Experimentaluntersuchungen über die magnetischen Strahlen in verschiedenen Gasen und Gasgemischen. I. Phys. Zeitschr. **15**, 528 bis 534, 1914. II. Ebenda **15**, 558—563, 1914.

V. Schaffers, Das Gesetz der Glimmströme in zylindrischen Feldern unter Atmosphärendruck. Phys. Zeitschr. **15**, 405—410, 1914.

W. Schottky, Über Grenzpotentiale bei zylindrischen Elektroden. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 490—494, 1914.

H. Sirk, Ein Druckgefälle im Glimmstrom bei Einwirkung eines transversalen Magnetfeldes. Ann. d. Phys. **44**, 437—464, 1914.

The Svedberg, Wellenstromlichtbogen in Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. **15**, 361—362, 1914.

J. S. Townsend and **P. J. Edmunds,** The discharge of electricity from cylinders and points. Phil. Mag. **27**, 789—801, 1914.

J. Zeleny, The electrical discharge from liquid points and a hydrostatic method of measuring the electric intensity at their surfaces. Phys. Rev. **3**, 69—91, 1914.

3. Elektrische Strahlen.

J. Chadwick, Intensitätsverteilung im magnetischen Spektrum der β-Strahlen von Radium $B+C$. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 383—391, 1914.

C. G. Darwin, Collision of α-particles with light atoms. Phil. Mag. **27**, 499—506, 1914.

E. Goldstein, Über Kanalstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 545—566, 1914.

W. Hammer, Über eine direkte Messung der Geschwindigkeit von Wasserstoffkanalstrahlen und über die Verwendung derselben zur Bestimmung ihrer spezifischen Ladung. Ann. d. Phys. **43**, 653—686, 1914.

K. Heil u. **M. Reinganum,** Durchgang von α-Strahlen durch Kristallplatten. Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. **28,** 189—199, 1914.

L. T. Jones, A modified method of measuring e/m and v for cathode rays. Phys. Rev. **3,** 317—327, 1914.

J. Koenigsberger u. **A. Gallus,** Über Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen an einem Isolator. Verh. d. D. Phys. Ges. **16,** 190—194, 1914.

A. F. Kovarik, Range of α-particles in air at different temperatures. Phys. Rev. **3,** 148—149, 1914.

A. F. Kovarik, Absorption of β-particles by gases. Phys. Rev. **3,** 150 bis 151, 1914.

A. F. Kovarik and **L. W. Mc Keehan,** Counting the transmitted and reflected β-particles. Phys. Rev. **3,** 149—150, 1914.

A. F. Kovarik u. **L. W. Mc Keehan,** Messung der Absorption und Reflexion von β-Teilchen durch direkte Zählung. Phys. Zeitschr. **15,** 434—440, 1914.

E. Marsden, The passage of α-particles through hydrogen. Phil. Mag. **27,** 824—830, 1914.

F. Mayer, Über sekundäre Kathodenstrahlung in Gasen bei geringer Geschwindigkeit der Primärstrahlen und über deren Absorption. 49 S. Diss. Heidelberg 1914.

A. J. Philpot, The asymmetric distribution of the secondary electronic radiation produced by X-radiation. Proc. Phys. Soc. London **26,** 131 bis 136, 1914.

E. Rutherford u. **H. Robinson,** Über die Masse und die Geschwindigkeit der von den radioaktiven Substanzen ausgesendeten α-Teilchen. Wien. Ber. **122,** 1855—1884, 1913.

J. Stark, Die elektrische und die damit verbundene optische Änderung chemischer Atome. Verh. Ges. D. Naturf. u. Ärzte, Wien 1913, **2,** 71 bis 81, 1914.

H. P. Walmsley and **W. Makower,** The passage of α-particles through photographic films. Proc. Phys. Soc. London **26,** 261—263, 1914.

L. Wertenstein, Recherches experimentales sur le recul radioactif. Ann. de phys. **1,** 347—392, 1914.

R. Whiddington, The transmission of cathode rays through matter. Proc. Roy. Soc. **89,** 554—560, 1914.

W. Wien, Über die Frage, ob die Kanalstrahlen bei der Lichterregung Bewegungsenergie übertragen. Ann. d. Phys. **43,** 955—964, 1914.

4. Die Ionen in Metallen.

C. C. Bidwell, Thermal electromotive forces in oxides. Phys. Rev. **3,** 204 bis 206, 1914.

O. Bonazzi, L'effetto Hall longitudinale nelle leghe ferromagnetiche di rame, manganese, alluminio. Lincei Rend. **23,** 427—432, 1914.

O. Bonazzi, Die elektrische Widerstandsänderung der Heuslerschen Legierungen in einem transversalen magnetischen Feld. Verh. d. D. Phys. Ges. **16,** 315—319, 1914.

E. Both, Thermokräfte von Amalgamen und leichtflüssigen Legierungen 54 S. Diss. Erlangen 1914.

S. L. Brown, Thermal electromotive force at the junctions of metals and metallic oxides. Phys. Rev. **3**, 239—240, 1914.

J. Carvallo, Recherches expérimentales sur la conductibilité électrique de quelques liquides purs; (suite). Ann. de phys. **1**, 193—225, 1914.

C. R. Englund, Note on the electron atmosphere(?) of metals. Phil. Mag. **27**, 457—458, 1914.

G. Gottstein, Über die Gültigkeit der thermodynamischen Beziehungen für Peltierwärme und Thomsonwärme und über die galvano- und thermomagnetischen Effekte bei variablen Leitern. Ann. d. Phys. **43**, 1079 bis 1101, 1914.

W. S. Gripenberg, Über die Tiefe der Lichtwirkung beim Selen. Phys. Zeitschr. **15**, 462, 1914.

G. Guglielmo, Sulla misura assoluta dell' effetto Peltier fra metalli ed elettroliti. Lincei Rend. **23**, 493—499, 1914.

H. Hartley, The electrical condition of a gold surface during the absorption of gases at their catalytic combustion. Proc. Roy. Soc. **90**, 61 bis 68, 1914.

K. Honda u. **Y. Ogura,** Über die Beziehung zwischen den Änderungen der Magnetisierung und des elektrischen Widerstandes im Eisen, Stahl und Nickel bei hohen Temperaturen. Sc. Rep. Tohoku Univ. **3**, 113—125, 1914.

H. Hörig, Über die elektromotorische Kraft im Temperaturgefälle eines Metalls. Versuche an Silber und Nickel. Ann. d. Phys. **43**, 525 bis 554, 1914.

H. Hörig, Über die elektromotorische Kraft im Temperaturgefälle eines Metalls. Theoretisches. Phys. Zeitschr. **15**, 388—393, 1914.

W. A. Jenkins, On the effect of a magnetic field on metallic resistance. Phil. Mag. **27**, 731—740, 1914.

A. Lohr, Über Widerstandsänderungen von Amalgamen und einigen leicht schmelzbaren Legierungen mit der Temperatur und der Zeit. 72 S. Diss. Erlangen 1914.

W. M. Morris and **T. E. Malam,** The electrical resistance of nickel in magnetic fields. Phil. Mag. **27**, 649—659, 1914.

E. F. Northrup, Resistivity of pure gold in temperature range 20° C to 1500° C. Journ. Frankl. Inst. **177**, 287—292, 1914.

H. K. Onnes, Further experiments with liquid helium. I. The Hall-effect, and the magnetic change in resistance at low temperatures. IX. The appearance of galvanic resistance in supraconductors which are brought into a magnetic field at a treshold value of the field. Proc. Amsterdam **16**, 987—992, 1914.

P. Pignatara, Sul comportamento del selenio cristallino alle radiazioni luminose. Cim. **6**, 326—334, 1913.

H. Schimank, Über das Verhalten des elektrischen Widerstandes von Metallen bei tiefen Temperaturen. 47 S. Diss. Berlin 1913.

A. P. Schleicher u. **W. Guertler,** Resistometrische Studien an einigen Eisen-Nickellegierungen. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 237—252, 1914.

P. Senepa, Gli effetti termo- e galvanomagnetici nel bismuto e le costanti della teoria di Drude. Cim. **6**, 303—325, 1913.

F. Skaupy, Berichtigung zu meiner Arbeit: „Elektrizitätsleitung in Metallen". Berechnung des Elektronenradius mit Hilfe der Stokesschen Formel. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 494, 1914.

W. F. G. Swann, The expression for the electrical conductivity of metals as deduced from the electron theory. Phil. Mag. **27**, 441—455, 1914.

G. Wolf, Über die spezifische elektrische Leitfähigkeit und Dichte von Palladium-Wasserstofflegierungen. 29 S. Diss. Halle 1914. Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 575—588, 1914.

5. Ionisation in Elektrolyten.

W. R. Bousfield, Ionisation and the law of mass action. Part II. The osmotic data in relation to combined water. Journ. Chem. Soc. **105**, 600—609, 1914.

J. Carvallo, Conductibilité électrique de l'anhydride sulfureux liquide et de quelques autres liquides purs. Soc. Franc. de Phys. Nr. **54**, 3—4, 1914.

J. Carvallo, Recherches expérimentales sur la conductibilité électrique de quelques liquides purs. Ann. de phys. **1**, 171—225, 1914.

G. Poma u. **A. Patroni,** Einfluß der Neutralsalze auf den Zustand der Ionen in Lösung. (Erste Mitteilung.) Zeitschr. f. phys. Chem. **87,** 196 bis 214, 1912.

A. Sachanov, Über die Einwirkung der Elektrolyte auf Dissoziationsvermögen von Lösungsmitteln. (Erste Mitteilung.) Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 441—448, 1914.

E. K. Strachan and **V. G. Chu,** The transference number, conductance and ionization of hydriodic acid at 25°. Journ. Amer. Chem. Soc. **36** 810—819, 1914.

C. Tubandt u. **F. Lorenz,** Molekularzustand und elektrisches Leitvermögen kristallisierter Salze. Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 513—542, 1914.

F. P. Worley, The decline of the hypothesis of ionic dissociation. Phil. Mag. **27**, 459—467, 1914.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

R. Beutner, Weitere Untersuchungen über das elektrodenähnliche Verhalten wasserunmischbarer organischer Substanzen. Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 385—408, 1914.

C. W. Greene, Polarization in the aluminium rectifier. Phys. Rev. **3**, 264 bis 272, 1914.

H. N. Holmes, Elektrostenolysis. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 784—789, 1914.

Ch. A. Kraus, Solutions of metals in non-metallic solvents. V. The electromotive force of concentration cells of solutions of sodium in liquid ammonia and the relative speed of the ions in these solutions. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 864—877, 1914.

G. N. Lewis and **W. N. Lacey,** The potential of the copper electrode and the activity of bivalent ions. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 804—810, 1914.

F. Pollitzer, Zur Berechnung elektromotorischer Kräfte aus thermischen Daten. Entgegnung von Herrn Brönsted. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 305—307, 1914.

E. B. R. Prideaux, Diffusion and membrane potentials. Chem. News **109,** 291—293, 1914.

W. Rathert, Über den Einfluß des magnetischen Feldes auf die elektromotorischen Kräfte von Elementen und auf chemische Prozesse. Zeitschr. f. Elektrochem. **20,** 145—151, 1914.

W. Rathert, Über die Passivität der Metalle. Zeitschr. f. phys. Chem. **86,** 567—623, 1914.

G. C. Schmidt, Passivity. Chem. News **109,** 38—40, 51—53, 1914.

G. Schulze, Über den Einfluß von Verunreinigungen des Elektrolyten auf die elektrolytische Ventilwirkung des Aluminiums. Zeitschr. f. Elektrochem. **20,** 307—310, 1914.

A. N. Shaw, A determination of the electromotive force of the Weston normal cell in semiabsolute volts. Proc. Roy. Soc. **90,** 240—242, 1914. Phil. Trans. **214,** 147—198, 1914.

A. Smits, Answer to Prof. E. Cohn to his observations under the title of allotropy and electromotive equilibrium. Proc. Amsterdam **16,** 1002 bis 1004, 1914.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

A. L. Bernoulli, Eine elementare Herleitung des Planckschen Strahlungsgesetzes. Zeitschr. f. Elektrochem. **20,** 269—271, 1914.

L. Brillouin, Über die Fortpflanzung des Lichtes in dispergierenden Medien. Ann. d. Phys. **44,** 203—240, 1914.

H. Busch, Ein allgemeiner Satz über die ponderomotorische Wirkung des Drehfeldes, insbesondere der zirkularpolarisierten Welle. Phys. Zeitschr. **15,** 455—457, 1914.

H. Busch, Über die von der zirkularpolarisierten Welle ausgeübten Drehmomente und die Emissionstheorie des Lichtes. Phys. Zeitschr. **15,** 457 bis 458, 1914.

H. L. Callendar, Thermodynamics of radiation. Phil. Mag. **27,** 870—880, 1914.

C. Déguisne, Elektronendynamik. Zeitschr. f. math. u. naturw. Unterr. **45,** 160—178, 1914.

F. Ehrenhaft, Sur les quantités minima d'électricité et l'existence de quantités (quanta) plus petites que la charge d'un électron. C. R. **158,** 1071—1073, 1914.

F. Ehrenhaft, Über die Quanten der Elektrizität. Der Nachweis von Elektrizitätsmengen, die kleiner sind als das Elektron (nebst einem Beitrag über die Brownsche Bewegung in Gasen). Wien. Ber. **123,** 53 bis 155, 1914.

P. S. Epstein, Lichtdruck auf die vollkommen leitende Halbebene. Verh. d. D. Phys. Ges. **16,** 449—456, 1914.

R. A. Fessenden, Gyroscopic quanta. Science **39,** 533, 1914.

A. D. Fokker, Die mittlere Energie rotierender elektrischer Dipole im Strahlungsfeld. Ann. d. Phys. **43,** 810—820, 1914.

E. Gehrcke, Ein Modell zur Erklärung der Lichtemission. III. Phys. Zeitschr. **15,** 344—348, 1914.

R. Hargreaves, On Wien's law. Phil. Mag. **27,** 616—617, 1914.

R. A. Houstoun, The dispersion of a light pulse by a prism. Proc. Roy. Soc. **90,** 298—312, 1914.

J. Ishiwara, Die elektronentheoretische Begründung der Elektrodynamik bewegter Körper. Jahrb. d. Rad. u. El. **11,** 167—186, 1914.

J. Ishiwara, Die elektronen-theoretische Begründung der Elektrodynamik bewegter Körper. Sc. Rep. Tohoku Univ. **3,** 65—100, 1914.

G. Krutkow, Bemerkung zu Herrn Wolfke's Note: Welche Strahlungsformel folgt aus der Annahme der Lichtatome? Phys. Zeitschr. **15,** 363—364, 1914.

G. N. Lewis and **E. E. Adams,** Notes on quantum theory. A theory of ultimate rational units; numerical relations between elementary charge, Wirkungsquantum, constant of Stefan's law. Phys. Rev. **3,** 92 bis 102, 1914.

F. A. Lindemann, Über die Grundlagen der Atommodelle. Verh. d. D. Phys. Ges. **16,** 281—294, 1914.

N. Myschkin, Ponderomotorische Kräfte im Felde einer Strahlungsquelle. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45,** phys. T., 371—405, 1913.

W. Oseen, Über die Möglichkeit ungedämpfter Schwingungen nach der Maxwell-Lorentzschen Theorie und über die Plancksche Strahlungs-Theorie. Ann. d. Phys. **43,** 639—651, 1914.

K. Schaposchnikow, Die ponderomotorische Wirkung des zirkular-polarisierten Strahles. Phys. Zeitschr. **15,** 454—455, 1914.

A. Sommerfeld, Über die Fortpflanzung des Lichtes in dispergierenden Medien. Ann. d. Phys. **44,** 177—202, 1914.

J. Stark, Schwierigkeiten für die Lichtquantenhypothese im Falle der Emission vou Serienlinien. Verh. d. D. Phys. Ges. **16,** 304—306, 1914.

R. C. Tolman, E. W. Osgerby and **T. D. Stewart,** The acceleration of electrical conductors. Journ. Amer. Chem. Soc. **36,** 466—485, 1914.

W. Tschulanoski, Das Kirchhoffsche Gesetz. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45,** phys. T., **II,** 289—316, 1913.

M. Vogl, Ladungsbestimmungen an Goldteilchen. Wien. Ber. **122,** 1885 bis 1893, 1914.

F. Wächter, Über die Bestimmung des elektrischen Elementarquantums auf mechanisch-thermischem Wege. Ann. d. Phys. **44,** 127—144, 1914.

G. W. Walker, On the formula for black body radiation. Proc. Roy. Soc. **90,** 46—49, 1914.

M. Wolfke, Welche Strahlungsformel folgt aus der Annahme der Lichtatome? Phys. Zeitschr. **15,** 308—309, 1914.

M. Wolfke, Antwort auf die Bemerkung Herrn Krutkows zu meiner Note: „Welche Strahlungsformel folgt aus der Annahme der Lichtatome?" Phys. Zeitschr. **15,** 463—464, 1914.

G. Zemplén, Über die Abhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit von der Bewegung der Lichtquelle. Phys. Zeitschr. **15,** 534—536, 1914.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

W. Arkadiew, Die ferromagnetischen Eigenschaften der Modelle als Funktion der Wellenlänge. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, phys. T., 103—108, 1913.

S. Boguslawski, Zur Theorie der Dielektrika. Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante. Pyroelektrizität. Phys. Zeitschr. **15**, 283 bis 288, 1914.

S. Boguslawski, Pyroelektrizität auf Grund der Quantentheorie. Phys. Zeitschr. **15**, 569—572, 1914.

W. Brown and **J. Smith,** The subsidence of torsional oscillations in nickel wires when subjected to the influence of alternating fields. Proc. Dublin Soc. **14**, 215—223, 1914.

B. Cabrera, E. Moles et **T. Guzman,** La magnétochimie des composés du nickel et la theorie du magnéton. Arch. sc. phys. et nat. **37**, 324 bis 334, 1914.

A. Coehn u. **H. Mozer,** Über die Berührungselektrizität von Gasen gegen leitende und nichtleitende Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **43**, 1048—1078, 1914.

P. Dejean, Contribution à l'étude des variations du ferromagnétisme en fonction de la température. Bull. Soc. intern. des él. **4**, 11—33, 1914.

G. Depold, Die magnetischen Konstanten von Komplex- und Doppelsalzen des Kobalts, Nickels und Eisens in festem und gelöstem Zustand. 64 S. Diss. Halle 1913.

E. L. Dupuy, Susceptibilité magnétique de quelques alliages faiblement magnétiques. C. R. **158**, 793-794, 1914.

H. Fassbender, Bestimmung der magnetischen Induktion der Heuslerschen Legierungen bei hohen Frequenzen. Arch. f. Elektrot. **2**, 475 bis 489, 1914.

G. Foex, Le paramagnétisme des cristaux. Arch. sc. phys. et nat. **37**, 276—277, 1914.

R. Gans, Zur Magnetonentheorie. Bemerkung zu einer Kritik des Herrn Heydweiller. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 367—368, 1914.

T. Gnesotto e **M. Binghinotto,** Costanti magnetiche di amalgame di bismuto. Cim. **6**, 335—347, 1913.

T. Gnesotto e **V. Mattioli,** Il fenomeno Wiedemann in fili di nickel. Cim. **6**, 348—374, 1913.

A. Gray, Notes on electricity and magnetism. — 1. The „rails and slider" magneto-machine. 2. Permanent magnets and dynamical theory. Phil. Mag. **27**, 428—435, 1914.

C. Gutton, Sur le pouvoir inducteur specifique des liquides. C. R. **158**, 621—623, 1914.

R. A. Hadfield and **B. Hopkinson,** The magnetic and mechanical properties of manganese steel. Electrician **73**, 304—305, 1914.

W. Hagen, Beiträge zur magnetischen Untersuchung einiger Verbindungen des Eisens. 69 S. Diss. Erlangen 1912.

H. C. Hayes, The magnetic susceptibility of water. Phys. Rev. **3**, 295 bis 305, 1914.

E. Holm, Zur statistischen Elektronentheorie des Magnetismus. Ann. d. Phys. **44**, 241—256, 1915.

K. Honda u. **T. Soné,** Über die magnetische Untersuchung der Strukturänderungen in Manganverbindungen bei höheren Temperaturen. Sc. Rep. Tohoku Univ. **3**, 139—152, 1914.

K. Honda u. **H. Takagi,** Die thermomagnetischen Eigenschaften des Eisens und der Stähle. Sc. Rep. Tohoku Univ. **2**, 203—216, 1914.

Ch. Knaths, Der Magnetismus einiger Nickelsalze in verdünnten Lösungen. 68 S. Diss. Halle 1913.

W. Lepke, Untersuchungen über die Magnetisierbarkeit von Mangan und Chrom in massivem und pulverförmigem Zustande. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 369—382, 1914.

E. Liebreich, Über die Sichtbarmachung schwacher Magnetisierungen, insbesondere von Quermagnetisierungen Poulsenscher Art. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 307—314, 1914.

F. H. Loring, Magnetic susceptibilities of the elements. Chem. News **109**, 121—122, 133—134, 1914.

M. B. Moir, The magnetic properties of a graded series of chrome steels at ordinary and low temperatures. Phil. Mag. **27**, 830—842, 1914.

A. Occhialini, La costante dielettrica di alcuni gas puri fortemente compressi e la relazione di Mosotti-Clausius. Cim. **7**, 108—126, 1914.

H. K. Onnes and **E. Oosterhuis,** Magnetic researches. XIV. On paramagnetism at low temperatures. (Continuation of VII). Proc. Amsterdam **16**, 917—920, 1914.

A. E. Oxley, On an application of the molecular field in diamagnetic substances. Proc. Cambr. Phil. Soc. **17**, 450—451, 1914.

A. E. Oxley, The influence of molecular constitution and temperature on magnetic susceptibility. Phil. Trans. **214**, 109—146, 1914.

A. Perrier, Remarques à propos de la nature du champ moléculaire. Arch. sc. phys. et nat. **37**, 277—278, 1914.

A. Perrier et **H. K. Onnes,** Sur l'interprétation des propriétés magnétiques des mélanges d'oxygène et d'azote. C. R. **158**, 1074—1076, 1914.

A. Perrier and **H. K. Onnes,** Magnetic researches. XII. The susceptibility of solid oxygen in two forms. Proc. Amsterdam **16**, 894—901, 1914.

A. Perrier and **H. K. Onnes,** Magnetic researches. XIII. The susceptibility of liquid mixtures of oxygen and nitrogen, and the paramagnetism. Proc. Amsterdam **16**, 901—916, 1914.

A. Perrier et **H. K. Onnes,** Sur l'aimantation des mélanges liquides d'oxygen et d'azote et l'influence des distances mutuelles des molécules sur le paramagnétisme. C. R. **158**, 941—944, 1914.

P. Philipp, Untersuchungen über Magnetisierungszahlen von Salzen der Eisengruppe und ihre Abhängigkeit von der Konzentration. 20 S. Diss. Rostock 1914.

J. P. Pomey, Théorie de la constitution des aimants de Sir William Thomson par extension de la méthode de Vaschy. Journ. de phys. **4**, 126—134, 1914.

W. Rathert, Über den Einfluß des magnetischen Feldes auf die elektro-

motorischen Kräfte von Elementen und auf chemische Prozesse. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 145—151, 1914.

A. Schidlof et **A. Albert,** Indépendance de l'hystérésis alternative (fréquences élevées) de la vitesse des variations du champ magnétisant. Arch. sc. phys. et nat. **37**, 117—132, 1914.

F. Schmidt, Messungen der Temperaturänderung von Dielektrizitätskonstanten. Ann. d. Phys. **44**, 329—336, 1914.

K. Stoye, Anfangspermeabilitäten von Eisen-Silizium-Legierungen. 24 S. Diss. Halle 1913.

H. Stüdemann, Über den Paramagnetismus von Salzen der Eisengruppe im festen und gelösten Zustande und seine Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration. 52 S. Diss. Rostock 1913.

H. Takagi and **T. Ishiwara,** On the susceptibility of rocks. Sc. Rep. Tohoku Univ. **3**, 127—138, 1914.

W. E. St. Turner and **C. C. Bissett,** The connexion between the dielectric constant and the solvent power of a liquid. Journ. Chem. Soc. **105**, 947—952, 1913.

A. F. Wagner, Eine Untersuchung der magnetischen Permeabilität bei niedriger Induktionsdichte mit dem Burrowsschen kompensierten Doppelstab und Jochpermeameter. Phys. Zeitschr. **15**, 587—591, 1914.

P. Weiss u. **K. Renger,** Die anfängliche Permeabilität von Eisen und Magnetit in Funktion der Temperatur und die Abhängigkeit der Umwandlungspunkte von der Feldstärke. Arch. f. Elektrot. **2**, 406—418, 1914.

P. Weiss, Sur la nature du champ moléculaire. Arch. sc. phys. et nat. **37**, 105—116, 201—213, 1914.

N. H. Williams, Anomalous temperature effects upon magnetized steel. Phys. Rev. **3**, 115—120, 1914.

E. Wilson, The magnetic properties of iron when shielded from the earth's magnetism. Proc. Roy. Soc. **90**, 179—188, 1914.

M. Ziegler, Sur les propriétés magnétiques de la Pyrrhotine. Arch. sc. phys. et nat. **37**, 275—276, 1914.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

E. M. Anderson, The path of ray of light in a rotating homogeneous and isotropic solid. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **34**, 69—76, 1914.

A. K. Ångström, Die selektive Reflexion von Nitriden in Lösung. Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 525—528, 1914.

G. T. Beilby, Transparence or translucence of the surface film produced in polishing metals. Proc. Roy. Soc. **89**, 593—595, 1914.

J. Bieker, Über Dispersion und chemische Konstitution einiger Anionen im Wasser. 24 S. Diss. Rostock 1913.

J. Bielecki et **V. Henri,** Contribution à l'étude de la tautomérie. Étude quantitative et l'absorption des rayons ultraviolets par les dérivés de l'acide acétylacétique. C. R. **158**, 866—869, 1914.

J. Bielecki et **V. Henri,** Contribution à l'étude de la tautomérie. Étude

quantitative de l'absorption des rayons ultraviolets par les dicétons de la série grasse. C. R. **158**, 1022—1025, 1914.

F. Bortini, Absorptionsspektra der Lösungen einiger aromatischer Nitroverbindungen in Mischungen von Äthylalkohol und Wasser. Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 104—115, 1914.

M. Brillouin, Rayonnement et chaleurs spécifiques. Ann. de phys. **1**, 13 bis 19, 1914.

G. K. Burgess and **P. D. Foote,** The emissivity of metals an oxides. I. Nickel oxide (NiO) in the range 600 to 1300° C. Journ. Wash. Acad. **4**, 279—280, 1914.

W. W. Coblentz, Constants of spectral radiation of a uniformly heated inclosure or so called black body. I. Bull. Bur. of Stand. **10**, 1—77, 1914.

C. R. Crymble, The absorption spectra of some mercury compounds. Journ. Chem. Soc. **105**, 658—669, 1914.

W. Dehlinger, Ultrarote Dispersion zweiatomiger Kristalle. Phys. Zeitschr. **15**, 276—283, 1914.

F. Eckert u. **R. Pummerer,** Photographische Spektralphotometrie der Absorptionsspektren von Farbstoffen. Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 599 bis 618, 1914.

L. N. G. Filon, On the temperature variation of the photoelastic effect in strained glass. Proc. Roy. Soc. **89**, 587—593, 1914.

K. Försterling, Lichtfortpflanzung in inhomogenen Medien. (Theorie der Lippmannschen Farbenphotographie.) II. Phys. Zeitschr. **15**, 225 bis 234, 1914.

K. Foersterling u. **V. Fréedericks,** Dispersion und Absorption von amorphem und metallischem Selen. Ann. d. Phys. **43**, 1227—1234, 1914.

P. Gaubert, Die Brechungsindizes der flüssigen Kristalle. Bull. Soc. Min. **36**, 174—210, 1913.

O. A. Gish, Phase change by reaction-primarily in the ultraviolet. Phys. Rev. **3**, 353—363, 1914.

A. Hantzsch, Über die optischen Effekte der verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetalle bei der Salzbildung im Ultraviolett. Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 624—632, 1914.

C. G. Henderson, J. A. R. Henderson u. **J. M. Heilbron,** Über die selektive Absorption von Ketonen. Chem. Ber. **47**, 876—887, 1914.

J. Th. Hewitt, R. M. Johnson and **F. G. Pope,** The absorption spectra of nitrated phenylhydrazones. Journ. Chem. Soc. **105**, 364—368, 1914.

H. C. Jones u. **J. S. Guy,** Eine quantitative Untersuchung der Absorptionsspektren von Lösungen mittels des Radiomikrometers. Ann. d. Phys. **43**, 555—604, 1914.

J. Koenigsberger, Über Messungen des Reflexionsvermögens und Bestimmung der optischen Konstanten. Ann. d. Phys. **43**, 1205—1222, 1914.

G. H. Livens, On the intrinsic optical activity of isotropic media. Phil. Mag. **27**, 468—473, 1914.

G. H. Livens, Über natürliche optische Drehungsaktivität. Phys. Zeitschr. **15**, 385—388, 1914.

T. M. Lowry and **T. W. Dickson,** Simple and complex rotatory dispersion. Chem. News **109**, 193—195, 205—206, 1914.

K. Lübben, Dispersion wässeriger Salzlösungen im Ultravioletten. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 180—190, 1914.

H. Malosse, Pouvoir rotatoire spécifique du camphre dissous dans l'huile. Bull. soc. chim. **15**, 358—359, 1914.

Massol et **Faucon,** Absorption des radiations ultraviolettes par quelques dissolutions colorées organiques et minérales. Bull. soc. chim. **15**, 147 bis 148, 1914.

J. E. Marsh, An experiment on the colours of some cobalt salts in solution. Chem. News **109**, 71, 1914.

M. Mayer, Sullo spettro d'assorbimento delle soluzioni alcooliche di santonina e di suoi derivati in presenza di alcali. Lincei Rend. **23**, 442 bis 446, 1914.

B. Meese, Einige Beobachtungen über die optischen Konstanten von Kalium und Natrium. Gött. Nachr. **1913**, 530—538.

J. Minguin et **R. Bloc,** Influence des dissolvants sur l'activité optique des éthers camphoriques. C. R. **158**, 1273—1276, 1914.

L. Oberländer, Untersuchungen über Brechungskoeffizienten flüssiger Kristalle bei höherer Temperatur. 37 S. Diss. Halle 1914.

P. Pascal, Contribution à l'étude des graisses. I. Indices de réfraction des mélanges d'oléine, de palmitine et de stéarine. Bull. soc. chim. **15**, 360—367, 1914.

P. Pascal, Contribution à l'étude des graisses. II. Indices de réfration des melanges d'acides palmitique, stéarique et oléique. Bull. soc. chim. **15**, 397—401, 1914.

T. S. Patterson, The general behaviour of optically active compounds as regards the dependence of rotation on temperature, dilution, nature of solvent, and wave length of light. Chem. News **109**, 181—183, 1914.

K. Petrow, Messung geringer Dispersionen der optischen Symmetrieachsen in monoklinen Kristallen. N. Jahrb. f. Min. **37**, Beil.-Bd., 457—494, 1914.

W. Planck, Absorptions- und Brechungsindizes dünner Kupferschichten. Phys. Zeitschr. **15**, 563—569, 1914.

J. E. Purvis, The absorption spectra of the vapours and solutions of various substances containing two benzene nuclei. Journ. Chem. Soc. **105**, 590—600, 1914.

J. E. Purvis, The absorption of various substances containing two, three and four benzene nuclei. Journ. Chem. Soc. **105**, 1372—1383, 1914.

E. J. Shaeffer, M. G. Paulus u. **H. C. Jones,** Die Änderung der Absorption des Lichtes durch Wasser infolge der Gegenwart stark hydrierter Salze, gemessen mit Hilfe des Radiomikrometers. — Bedeutung der Ergebnisse für die Solvattheorie der Lösungen. Phys. Zeitschr. **15**, 447—453, 1914.

R. Witte, Zur Struktur der ultravioletten Absorptionsspektren des Benzols und seiner Monoderivate auf Grund neuer Messungen. 47 S. Diss. Bonn 1914.

R. Wright, The relation between the absorption spectra of acids and their salts. Part. II. Journ. Chem. Soc. **105**, 669—679, 1914.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

E. C. C. Baly, Light absorption and fluorescence. Phil. Mag. **27**, 632 bis 643, 1914.

M. Geiger, Photolumineszenzerscheinungen bei einfachen Körpern und festen Lösungen, sowie deren Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. 41 S. Diss. Erlangen 1908.

J. Hattwich, Über den Zusammenhang zwischen der Intensität des Fluoreszenzlichtes und der des erregenden Lichtes. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 512—517, 1914.

F. v. Hauer, Sur quelques phénomènes de luminescence. Arch. sc. phys. et nat. **37**, 266—267, 1914.

F. v. Hauer u. J. v. Kowalski, Zur Photometrie der Lumineszenzerscheinungen. Phys. Zeitschr. **15**, 322—327, 1914.

W. Mecklenburg u. S. Valentiner, Über die Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Konzentration. Phys. Zeitschr. **15**, 267—274, 1914.

F. Pisani, Sur des calcites très phosphorescentes par l'action de la chaleur. C. R. **158**, 1121—1123, 1914.

A. Pospielow, Über das Abklingen der Lumineszenz von trockener und feuchter, gefärbter Gelatine. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 411—420, 1914.

A. Pospielow, Über eine lichtelektrische Methode zur Untersuchung des Phosphoreszenzlichtes und ihre Verwendung bei einigen organischen Substanzen und künstlichen Phosphoren. Erlanger Ber. **45**, 19 S., 1914.

F. G. Wick, A spectrophotometric study of the absorption, fluorescence and surface color of magnesium platinum cyanide. Phys. Rev. **3**, 382 bis 395, 1914.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

R. T. Birge, The first Deslandres' group of the positive band spectrum of nitrogen unter high dispersion. Astrophys. Journ. **39**, 50—88, 1914.

L. et **E. Bloch,** Sur les spectres d'étincelle du nickel et du cobalt dans l'ultraviolet extrême. C. R. **158**, 784—787, 1914.

L. et **E. Bloch,** Sur un nouveau spectre d'absorption de l'oxygène dans l'ultraviolet extrême. C. R. **158**, 1161—1164, 1914.

H. Bourget, Ch. Fabry et **H. Buisson,** Sur le poids atomique du nébulium et la température de la nébuleuse d'Orion. C. R. **158**, 1017 bis 1019, 1914.

M. Cantone, Ricerche sulla riga verde del mercurio. Rend. Napoli, **19**, 271—278, 1913.

G. Claude, Sur le rendement lumineux des tubes au néon en fonction de leur diamètre. C. R. **158**, 692—694, 1914.

H. Crew and **G. V. McCauley,** Wave lengths in the spectrum of the calcium arc in vacuo. Astrophys. Journ. **39**, 29—38, 1914.

F. Croze, Recherches expérimentales sur les spectres d'émission des gaz usuels. Ann. de phys. **1**, 35—96, 1914.

L. Dunoyer et **R. W. Wood,** Photométrie de la résonance superficielle de la vapeur de sodium sous l'excitation des raies D. C. R. **158**, 1068 bis 1071, 1914.

L. Dunoyer et **R. W. Wood,** Rectification à notre note institulée: Photométrie de la résonance superficielle de la vapeur de sodium sous l'excitation des raies D. Finesse des raies de résonance. C. R. **158**, 1265–1267, 1914.

J. Franck u. **G. Hertz,** Über die Erregung der Quecksilberresonanzlinie 253,6 $\mu\mu$ durch Elektronenstöße. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 512 bis 517, 1914.

G. Gouy, Sur le pouvoir absorbant de l'arc voltaique pour ses propres radiations. C. R. **158**, 1057—1060, 1914.

G. Green, On natural radiation from a gas. Proc. Roy. Soc. **89**, 581 bis 587, 1914.

W. Grotrian u. **C. Runge,** Die sogenannten Cyanbanden. Phys. Zeitschr. **15**, 545—548, 1914.

M. Hamy et **Millochau,** Effets des variations de voltage sur l'intensité des radiations d'arc obtenues avec un dispositif alimenté par du courant alternatif. C. R. **158**, 1085—1086, 1914.

A. Harnack, Die Anwendung des nichtkondensierten Funkens für Metallspektren als neue Methode zur Erzeugung von „Flammenspcktren". Phys. Zeitschr. **15**, 578—581, 1914.

R. Hase, Optische und photographische Untersuchungen homologer Bunsenflammenlinien. 89 S. Diss. Erlangen 1912.

A. Ignatieff, Interferometrische Wellenlängenmessungen im Ultrarot. Ann. d. Phys. **43**, 1117—1136, 1914.

K. Iwanow, Eine neue Bestimmung der Parameter der Linie D_1. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, phys. T., 109—124, 1913.

K. Iwanow, Untersuchung der Struktur der Spektrallinien D_1 und D_2 in der durch verschiedene Natriumverbindungen gefärbten Bunsenflamme. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, phys. T., 125—141, 1913.

H. Kohn, Über das Wesen der Emission der in Flammen leuchtenden Metalldämpfe. 99 S. Diss. Breslau 1913.

H. Konen, On the distribution of energy in the spectra of gases. Phil. Mag. **27**, 475—476, 1914.

I. de Kowalski, Sur un phénomène lumineux explosif dans l'azote raréfié. C. R. **158**, 625—627, 1914.

I. de Kowalski, L'étincelle oscillante comme source économique de rayons ultraviolets. C. R. **158**, 1337—1339, 1914.

I. C. Mc Lennan and **A. R. McLeod,** On the mercury green line $\lambda = 5461$ resolved by glass and quartz Lummer plates and on its Zeeman constituents. Proc. Roy. Soc. **90**, 243—255, 1914.

P. Ludewig, Die elektrischen Bedingungen beim Übergang vom Bogenzum Funkenspektrum. Ann. d. Phys. **43**, 652, 1914.

Th. Lyman, An extension of the spectrum in the extreme ultraviolet. Nat. **93**, 241, 1914.

A. de Malinowski, Sur l'absorption du rayonnement par résonance de la vapeur de mercure. Journ. de phys. **4**, 277—286, 1914.

W. C. Mandersloot, Breedte van spectraallijnen. 70 S. Diss. Amsterdam 1914.

Millochau, Contribution à l'étude des décharges électriques dans les tubes de Geissler et des effets spectraux produits par ces décharges. Journ. de phys. **4**, 206 - 221, 1914.

J. W. Nicholson, The spectra of hydrogen and helium. Monthl. Not. Roy. Astron. Soc. **74**, 425—442, 1914.

F. Paschen u. K. Meissner, Zur Kenntnis der Serien in den Spektren von Indium und Gallium. Ann. d. Phys. **43**, 1223—1226, 1914.

C. Porlezza, Das Linienspektrum des Stickstoffs im Geißlerrohr. Gazz. chim. ital. **43**, 699—708, 1914.

B. Reismann, Die Unterschiede der Polspektra verschiedener Elemente im Geißlerrohr. 48 S. Leipzig 1913.

R. Seeliger, Moderne Anschauungen über die Entstehung der Spektrallinien und der Serienspektren. Die Naturwiss. **2**, 285—290, 309 bis 314, 1914.

H. Smith, The spectroscopy of the electric brush discharge in weak acids and solutions. Phil. Mag. **27**, 801—823, 1914.

J. Stark, Bemerkung zum Bogen- und Funkenspektrum des Heliums. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 468—474, 1914.

J. Stark, Die elektrische und die damit verbundene optische Änderung chemischer Atome. Verh. Ges. D. Naturf. u. Ärzte, Wien **1913**, **2**, 71—81, 1914.

R. J. Strutt, Das Nachglühen der elektrischen Entladungen in Gemischen von Stickstoff mit Sauerstoff. Phys. Zeitschr. **15**, 274—276, 1914.

R. J. Strutt, Experiments bearing upon the origin of spectra. Nat. **93**, 59, 1914.

S. Valentiner, Über den Brechungsexponent von Gasmischungen (Nachtrag). Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 363—367, 1914.

H. Werner, Messungen von Wellenlängennormalen im internationalen System für den roten Spektralbereich. Ann. d. Phys. **44**, 289—296, 1914.

W. H. Westphal, Neuere Forschungen im ultraroten Spektrum. Die Naturwiss. **2**, 621—626, 1914.

W. Wien, Über die Frage, ob die Kanalstrahlen bei der Lichterregung Bewegungsenergie übertragen. Ann. d. Phys. **43**, 955—964, 1914.

R. W. Wood, Radiation of gas molecules excited by light. Proc. Phys. Soc. London **26**, 185—211, 1914.

R. W. Wood, Eine Bemerkung über das Verhältnis zwischen den Intensitäten der *D*-Linien des Natriums. Phys. Zeitschr. **15**, 382—383, 1914.

R. W. Wood and **G. A. Hemsalech,** The fluorescence of gases excited by ultra-Schumann waves. Phil. Mag. **27**, 899—908, 1914.

R. W. Wood u. **G. A. Hemsalech,** Die durch Ultra-Schumann-Wellen erregte Fluoreszenz von Gasen. Phys. Zeitschr. **15**, 572—578, 1914.

R. W. Wood and **W. P. Speas,** A photometric study of the fluorescence of iodine vapour. Phil. Mag. **27**, 531—538, 1914.

R. W. Wood and **W. P. Speas,** Eine photometrische Untersuchung der Fluoreszenz des Joddampfes. Phys. Zeitschr. **15**, 317—321, 1914.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

N. Bohr, On the effect of the electric and magnetic fields on spectral lines. Phil. Mag. **27**, 506—524, 1914.

O. M. Corbino, Se ha luogo una birifrangenza anormale nelle prossimità di una riga spettrale di un vapore metallico in un campo elettrico. Lincei Rend. **23**, 238—240, 1914; Cim. **6**, 449—451, 1913.

R. Fortrat, Simplification et régularisation des bandes spectrales par le champ magnétique. C. R. **158**, 334—335, 1914.

Fortrat, Actions du champ magnétique sur les bandes spectrales. Arch. sc. phys. et nat. **37**, 273—275, 1914.

A. Garbasso, Zusatz zu meiner Arbeit „Theoretisches über das elektrische Analogon des Zeemanphänomens". Phys. Zeitschr. **15**, 310—311, 1914.

E. Gehrcke, Zur Theorie der elektrischen Aufspaltung der Wasserstoffserie. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 431—435, 1914.

F. Himstedt, Sur la double réfraction électrique. Arch. sc. phys. et nat. **37**, 251, 1914.

N. A. Kent, Über einige Lithiumdubletts und ihre Aufspaltung im Magnetfelde. Phys. Zeitschr. **15**, 383—385, 1914.

J. C. McLennan and **A. R. McLeod,** On the mercury green line $\lambda = 5461$ resolved by glass and quartz Lummer plates and on its Zeeman constituents. Proc. Roy. Soc. **90**, 243—255, 1914.

A. Marchetti, Sulla esaltazione della birifrangenza magnetica del ferro Bravois per azione di acidi. Cim. **6**, 418—426, 1913.

F. Paschen u. **W. Gerlach,** Zur Frage nach dem elektrischen Analogon zum Zeemaneffekt. Phys. Zeitschr. **15**, 489—490, 1914.

L. Puccianti, La decomposizione della riga rossa dell' idrogeno nel primo strato catodico. Lincei Rend. **23**, 329—330, 1914.

L. Puccianti, Confronto tra la scomposizione catodica della prima e della seconda riga della serie di Balmer. Lincei Rend. **23**, 331—333, 1914.

P. Selényi, Elementare Theorie des Faradayschen Effektes. Phys. Zeitschr. **15**, 234—236, 1914.

A. Lo Surdo, Su l'analogo elettrico del fenomeno di Zeeman: le varie righe delle serie di Balmer presentano diverse forme di scomposizione. Lincei Rend. **23**, 143—144, 1914.

A. Lo Surdo, La scomposizione catodica della quarta riga della serie di Balmer. Lincei Rend. **23**, 329—330, 1914.

J. Stark, Über die inneratomische und die lichtschwingende Geschwindigkeit der Serienelektronen. Phys. Zeitschr. **15**, 265—267, 1914.

J. Stark, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. I. Quereffekt. Ann. d. Phys. **43**, 965—982, 1914.

J. Stark, Methode zur gleichzeitigen Zerlegung einer Linie durch das elektrische und das magnetische Feld. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 327—332, 1914.

J. Stark, Feinzerlegung von Wasserstofflinien durch das elektrische Feld. Die Naturwiss. **2,** 542-543, 1914.

J. Stark u. H. Kirschbaum, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. III. Abhängigkeit von der Feldstärke. Ann. d. Phys. **43,** 991—1016, 1914.

J. Stark u. H. Kirschbaum, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. IV. Linienarten, Verbreiterung. Ann. d. Phys. **43,** 1017—1047, 1914.

J. Stark u. G. Wendt, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. II. Längseffekt. Ann. der Phys. **43,** 983 bis 990, 1914.

W. Voigt, Über die Zeemaneffekte bei mehrfachen Serienlinien, besonders auch bei dem O-Triplet $\lambda = 3947$. Ann. d. Phys. **43,** 1137—1164, 1914.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

Ch. G. Barkla, Charakteristische Röntgenstrahlungen. Verh. Ges. D. Naturf. u. Ärzte, Wien 1913, **2,** 224—226, 1914.

L. Benoist et **H. Copaux,** Application des lois de transparence de la matière aux rayons X, à la fixation de quelques poids atomiques contestés: Cas du thorium et du cerium. C. R. **158,** 689—692, 1914.

L. Benoist et **H. Copaux,** Verifications nouvelles des lois de transparence de la matière aux rayons X, dans le cas special des complexes mineraux. C. R. **158,** 559—561, 1914.

L. Benoist et **H. Copaux,** Application des lois de transparence de la matière aux rayons X, à la fixation des quelques poids atomiques contestés: Cas du glucinium. C. R. **158,** 859—860, 1914.

W. H. Bragg, The X-ray spectra given by crystals of sulphur and quartz. Proc. Roy. Soc. **89,** 575—580, 1914.

W. H. Bragg, The intensity of reflexion of X-rays by crystals. Phil. Mag. **27,** 881—899, 1914.

W. H. Bragg, Crystalline structure as revealed by X-rays. Nat. **93,** 124 bis 126, 1914.

De Broglie, Sur l'obtention des spectres des rayons de Röntgen par simple passage de rayons incidents au travers de feuilles minces. C. R. **158,** 333—334, 1914.

M. de Broglie, La spectrographie des rayons de Röntgen. Journ. de phys. **4,** 101—116, 1914.

M. de Broglie, Sur les spectres des rayons de Röntgen, rayons émis par des anticathodes de cuivre, de fer, d'or. C. R. **158,** 623—625, 1914.

M. de Broglie, Sur les spectres des rayons de Röntgen obtenus au moyen de lames de mica. Journ. de phys. **4,** 265—267, 1914.

M. de Broglie, Analyse spectrale des rayons secondaires des rayons de Röntgen. Soc. Franc. de Phys. Nr. 59, 4—5, 1914.

M. de Broglie, Expériences d'absorption. Soc. Franc. de Phys. Nr. 59, 5, 1914.

M. de Broglie, Spectra of secondary X-rays. Nat. **93,** 349, 1914.

M. de Broglie u. F. A. Lindemann, Einige Bemerkungen über Röntgenstrahlspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **16,** 195—198, 1914.

C. G. Darwin, The theory of X-ray reflexion. Part. II. Phil. Mag. **27**, 675—690, 1914.

W. P. Davey, The present physical knowledge of X-rays. Journ. Franklin Inst. **177**, 293—304, 1914.

P. P. Ewald, Die Berechnung der Kristallstruktur aus Interferenzaufnahmen mit X-Strahlen. Phys. Zeitschr. **15**, 399—401, 1914.

P. P. Ewald, Die Intensität der Interferenzflecke bei Zinkblende und das Gitter der Zinkblende. Ann. d. Phys. **44**, 257—282, 1914.

A. H. Forman, The effect of magnetization on the opacity of iron to Röntgen rays. Phys. Rev. **3**, 306—313, 1914.

G. Friedel, Über die Brechung der Röntgenstrahlen durch Kristalle. Bull. Soc. Min. **36**, 211—252, 1913.

W. Friedrich, Über Interferenz von Röntgenstrahlen in Kristallen. Verh. Ges. D. Naturf. u. Ärzte, Wien, 1913, **2**, 42—44, 1913.

R. Glocker, Experimenteller Beitrag zur Interferenz der Röntgenstrahlen. I. Phys. Zeitschr. **15**, 401—405, 1914.

H. Haga and **F. M. Jaeger,** Röntgenpatterns of boracite, obtained above and below its inversion temperature. Proc. Amsterdam **16**, 792 bis 799, 1914.

G. E. M. Jauncey, X-ray spectra. Nat. **93**, 214, 1914.

F. P. Kerschbaum, Das neue Röntgenrohr nach Coolidge. Die Naturwiss. **2**, 654 - 657, 1914.

K. Kröncke, Über die Messung der Intensität und Härte der Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **43**, 687—724, 1914.

W. Küpper, Einfluß von Röntgen-, ultravioletten, Becquerelstrahlen und des elektrischen Wechselfeldes auf die Schallgeschwindigkeit in Gasen. Ann. d Phys. **43**, 905—928, 1914.

J. Laub, Charakteristische Erscheinungen bei der Bestrahlung von Rändern mit Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **15**, 342-344, 1914.

M. v. Laue, Sur les phénomènes d'interférence de rayons Röntgen. Arch. sc. phys. et nat. **37**, 250, 1914.

M. v. Laue, Röntgenstrahl-Interferenzen. Verh. Ges. D. Naturf. u. Ärzte, Wien 1913, **2**, 37—42, 1914.

M. v. Laue, Die Sichtbarmachung des Raumgitters der Kristalle durch Röntgenstrahlen. Fortschr. d. Min., Krist. u. Petrogr. **4**, 43—72, 1914.

M. v. Laue u. **St. van der Lingen,** Beobachtungen über Röntgenstrahlinterferenzen. Die Naturwiss. **2**, 328—329, 1914.

M. v. Laue u **J. St. van der Lingen,** Der Temperatureinfluß auf die Röntgenstrahlinterferenzen beim Diamant. Die Naturwiss. **2**, 371, 1914.

W. Lenz, Über die Wellennatur der Röntgenstrahlen. Arch. f. Elektrot. **2**, 313—326, 1914.

J. E. Lilienfeld, A reply to Mr. W. D. Coolidge's paper „a powerful Röntgen ray tube with a pure electron discharge". Phys. Rev. **3**, 366, 1914.

J. E. Lilienfeld, Eine von der Erhöhung des Zündpotentials freie Röntgenröhre. Leipz. Ber. u. Verh. **66**, 76—79, 1914.

P. Ludewig, Die Meßtechnik im Röntgenwesen. Die Naturwiss. **2**, 550 bis 554, 1914.

H. G. J. Moseley, The high-frequency spectra of the elements. Part. II. Phil. Mag. **27**, 703—713, 1914.

J. W. Nicholson, The high-frequency spectra of the elements, and the structure of the atom. Phil. Mag. **27**, 541—564, 1914.

S. Oba, The absorption of γ-rays. Phil. Mag. **27**, 601—607, 1914.

A. J. Philpot, The asymmetric distribution of the secondary electronic radiation produced by X-radiation. Proc. Phys. Soc. London **26**, 131 bis 136, 1914.

J. G. Rankin, W. F. D. Chambers, A dual phenomenon with X-radiation. Nat. **93**, 402, 1914.

A. Righi, La nature des rayons X. Arch. sc. phys. et nat. **37**, 335—344, 1914.

H. Rohmann, Ein Röntgenspektroskop. Phys. Zeitschr. **15**, 510—512, 1914.

E. Rutherford and **E. N. da C. Andrade,** The wave-length of the soft γ-rays from radium B. Phil. Mag. **27**, 854—868, 1914.

E. Schrödinger, Zur Theorie des Debyeeffekts. Phys. Zeitschr. **15**, 497 bis 503, 1914.

A. Trapesnikow, Über die Wirkung der Röntgenstrahlen auf flüssige Dielektrika. 54 S. Diss. Zürich 1913.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

H. S. Allen, Atomic models. Nat. **92**, 713—714, 1914.

G. Le Bas, The theory of molecular volumes. Part. II. Constitutive effects in molecular volumes. Phil. Mag. **27**, 740—751, 1914.

S. J. Bates, The electron conception of valence. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 789—793, 1914.

J. Bieker, Über Dispersion und chemische Konstitution einiger Anionen im Wasser. 24 S. Diss. Rostock 1913.

J. Bielecki et **V. Henri,** Calcul du spectre d'absorption d'un corps d'après sa constitution chimique. C. R. **158**, 1114—1117, 1914.

J. Bielecki et **V. Henri,** Influence de la liaison éthylénique et de groupes carbonyl et carboxyl sur l'absorption des rayons ultraviolets. C. R. **158**, 567—570, 1914.

A. van den Broek, Atomic models and regions of intraatomic electrons. Nat. **93**, 7—8, 1914.

A. van den Broek, The structure of atoms and molecules. Nat. **93**, 241 bis 242, 1914.

A. van den Broek, β- and γ-rays and the structure of the atom (Internal charge numbers). Nat. **93**, 376—377, 1914.

A. van den Broek, On nuclear electrons. Phil. Mag. **27**, 455—457, 1914.

K. Fajans, Die Radioelemente und das periodische System. Die Naturwiss. **2**, 429—434, 463—468, 1914.

K. Fajans, Nachtrag zu dem Aufsatz: „Die Radioelemente und das periodische System". Die Naturwiss. **2**, 543—544, 1914.

L. Gurwitsch, Über die physiko-chemische Attraktionskraft. Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 323—332, 1914.

G. Hevesy, The diffusion and valency of the radioelements. Phil. Mag. **27**, 586—601, 1914.

A. F. Holleman, Über die Bindung der Atome, insbesondere der Kohlenstoffatome. Jahrb. d. Rad. u. El. **11**, 186—194, 1914.

A. Johnsen, Schiebungen und Translationen in Kristallen. Jahrb. d. Rad. u. El. **11**, 226—262, 1914.

L. W. Jones, Anwendung der Elektronentheorie auf die Valenz. I. Teil. Reaktionen gewisser Klassen von Stickstoffverbindungen. II. Teil. Die Beckmannsche Umlagerung. Amer. Chem. Journ. **50**, 414—442, 1914.

F. A. Lindemann, Über die Grundlagen der Atommodelle. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 281—294, 1914.

F. H. Loring, Atomic weights. Chem. News **109**, 143, 169—170, 1914.

F. H. Loring, Radio-atoms: their atomic weights and valencies. Chem. News **109**, 241—242, 1914.

W. Nernst, Thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten. Chem. Ber. **47**, 608—635, 1914.

J. W. Nicholson, The constitution of atoms and molecules. Nat. **98**, 268 bis 269, 1914.

J. W. Nicholson, The high-frequency spectra of the elements, and the structure of the atom. Phil. Mag. **27**, 541—564, 1914.

G. Oddo, Molekularstruktur der radioaktiven Atome. Gazz. chim. ital. **44**, 219—235, 1914.

A. Piutti, Sur un mode de représentation des éléments chimiques au moyen de points dans l'espace ordinaire. Journ. chim. phys. **12**, 58 bis 65, 1914.

E. Rutherford, The structure of the atom. Phil. Mag. **27**, 488—498, 1914.

J. Stark, Folgerungen aus einer Valenzhypothese. III. Natürliche Drehung der Schwingungsebene des Lichtes. Jahrb. d. Rad. u. El. **11**, 194 bis 210, 1914.

J. J. Thomson, The forces between atoms and chemical affinity. Phil. Mag. **27**, 757—789, 1914.

W. Wahl, The relation between the crystal symmetry of the simpler organic compounds and their molecular constitution. Part. III. Proc. Roy. Soc. **90**, 1—18, 1914.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

H. B. Baker, R. J. Strutt, Active nitrogen. **93**, 5, 1914.

H. B. Baker u. **R. J. Strutt,** Über die aktive Modifikation des Stickstoffs. Chem. Ber. **47**, 801—804, 1049—1055, 1914.

M. Le Blanc, Die Wirkung der stillen elektrischen Entladung auf Gasgemische von Wasserstoff und Stickstoff. Leipz. Ber. u. Verh. **66**, 38 bis 63, 1914.

L. Bruner u. **E. Bekier,** Versuche über die Wirkung elektrischer Ent-

ladungen in Helium auf Radiumemanation. Phys. Zeitschr. 15, 240 bis 241, 1914.

H. F. Coward, Ch. Cooper and **J. Jacobs,** The ignition of some gaseous mixtures by the electric discharge. Journ. Chem. Soc. **105**, 1069—1093, 1914.

St. Meyer u. **K. Przibram,** Über die Verfärbung von Salzen durch Becquerelstrahlen und verwandte Erscheinungen. Wien. Anz. 1914, 98—99.

Ch. E. S. Phillips, Action of radium rays on bakelite. Nat. **93**, 295, 1914.

W. M. Thornton, The electrical ignition of gaseous mixtures. Proc. Roy. Soc. **90**, 272—297, 1914.

A. M. Tyndall, Cathode disintegration in a vacuum tube. Phil. Mag. **27**, 415—417, 1914.

G. Winchester, On the continued appearance of gases in vacuum tubes. Phys. Rev. **3**, 287—294, 1914.

P. M. Wolf, Über die Synthese von 100 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd mit Hilfe der stillen elektrischen Entladung. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 204—219, 1914.

E. Wurtzel, Décomposition du gaz ammoniac sous l'action de l'emanation du radium et influence de la température sur les effets chimiques produits par les rayonnements des corps radioactifs. C. R. **158**, 571 bis 573, 1914.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

S. G. Brown, Chemical action that is stimulated by alternating currents. Proc. Roy. Soc. **90**, 26—32, 1914.

P. P. Fedotieff, Die Elektrolyse von Baryumchloridlösungen mit Quecksilberkathoden. Zeitschr. f. anorg. Chem. **86**, 325—337, 1914.

G. Grube, Die elektrolytische Darstellung des Ferricyankaliums. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 334—344, 1914.

E. Müller u. **F. Hochstetter,** Über die anodische Wasserstoffentwicklung bei der Elektrolyse von Methylalkohol und Formaldehyd. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 367—369, 1914.

B. Neumann u. **E. Beroge,** Elektrolyse von Gemischen geschmolzener Kalium- und Natriumsalze. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 271—275, 1914.

G. Oesterhold, Die elektrochemische Oxydation des Ammoniaks. Zeitschr. f. anorg. Chem. **86**, 105—142, 1914.

J. Petersen, Elektrolyse von geschmolzenen Salzen der fetten Säuren. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 328—332, 1914.

O. Reithinger, Versuche über den Einfluß der Überlagerung von Wechselstrom auf Gleichstromelektrolyse. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 261 bis 269, 1914.

A. Sieverts u. **W. Wippelmann,** Die schnellelektrolytische Trennung des Kupfers von Arsen. Zeitschr. f. anorg. Chem. **87**, 169—174, 1914.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

M. Bodenstein, Zur photochemischen Kinetik insbesondere der Polymerisation von Anthracen und Methylanthracen. Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 93—103, 1914.

J. Bolin, Über die photochemische Zersetzung von Milchsäure in Gegenwart von Uranylsulfat. Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 490—506, 1914.

G. Ciamician u. **P. Silber,** Chemische Lichtwirkungen. XXIX. Autoxydationen. VII. Chem. Ber. **47**, 640—646, 1914.

G. Ciamician e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. Nota XXVIII. Lincei Rend. **23**, 113—119, 1914.

G. Ciamician u. **P. Silber,** Chemische Lichtwirkungen. XXX. Chem. Ber. **47**, 1806—1814, 1914.

R. Ciusa e **A. Piergallini,** Ossidazioni con bromo sotto l'azione della luce. Lincei Rend. **23**, 821—825, 1914.

A. Coehn u. **G. Pringent,** Zur Photochemie des Ammoniaks. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 275—278, 1914.

A. Helbronner et **G. Bernstein,** Sur la vulcanisation des solutions de caoutchouc par les rayons ultraviolets. C. R. **158**, 1343—1345, 1914.

H. L. Heusner, Die photochemischen Strahlen und ihre Messung. Zeitschr. f. Feinmech. **22**, 37—39, 51—53, 75—78, 1914.

A. Kailan, Über das Gleichgewicht und die gegenseitige Umwandlungsgeschwindigkeit von Fumar- und Maleinsäure im Lichte einer Quarzquecksilberlampe. Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 333—356, 1914.

J. H. Mathews and **H. C. Curtis,** The photochemical deposition of hydrogen peroxide. First paper. Journ. phys. chem. **18**, 166—178, 1914.

J. Milbauer, Beitrag zur Kenntnis der Zersetzung von Chlorwasser am Lichte. Zeitschr. f. phys. Chem. **86**, 564—566, 1914.

G. A. Perley, T. J. Twomey and **H. A. Robinson,** The production of direct photographic positives. Journ. phys. chem. **18**, 185—212, 1914.

O. W. Richardson, The theory of photoelectric and photochemical action. Phil. Mag. **27**, 476—488, 1914.

H. Stoermer u. **H. Stockmann,** Über das Verhalten der Crotonsäure im ultravioletten Licht. I. Chem. Ber. **47**, 1786—1793, 1914.

F. Weigert, Zur Kritik der photochemischen Reaktionen. Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 87—92, 1914.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

A. Becker u. **C. Ramsauer,** Über radioaktive Meßmethoden und Einheiten. Mit einem Vorwort von P. Lenard. 37 S. Heidelberg, Carl Winters Universitätsbuchhandlung, 1914.

W. Block, Das Radium und seine Bedeutung in Wissenschaft und Leben. Leipzig, Theod. Thomas Verlag, 1914.

F. Boutavand, Zum Mechanismus des Zerfalls der radioaktiven Körper. Le Rad. **10**, 75—80, 1913.

C. Engler, H. Sieveking u. **A. Koenig,** Die Verwendbarkeit des Fontaktoskops zur Messung der Radioaktivität von Quellwässern. Phys. Zeitschr. **15**, 441—447, 1914.

K. Fajans, Die Radioelemente und das periodische System. Die Naturwiss. **2**, 429—434, 463—468, 1914.

K. Fajans, Nachtrag zu dem Aufsatz: „Die Radioelemente und das periodische System". Die Naturwiss. **2**, 543–544, 1914.
G. Hevesy, The diffusion and valency of the radio-elements. Phil. Mag. **27**, 586–601, 1914.
F. H. Loring, Radio-atoms: their atomic weigths and valencies. Chem. News **109**, 241–242, 1914.
E. Marsden, Die Anzahl der seitens radioaktiver Substanzen ausgesandten α- und β-Teilchen. Jahrb. d. Rad. u. El. **11**, 262–275, 1914.
G. Oddo, Molekularstruktur der radioaktiven Atome. Gazz. chim. ital. **44**, 219–235, 1914.
C. Ramsauer, Über die Analyse radioaktiver Substanzen durch Sublimation. Heidelb. Akad. **1914**, 3. Abh., 21 S.
F. Soddy, Die Chemie der Radioelemente. Zweiter Teil. Die Radioelemente und das periodische Gesetz. 85 S. Leipzig, Johann Ambrosius Barth, 1914.
The Svedberg, Über die Schwankungen in der von einer radioaktiven Lösung emittierten α-Strahlung. Phys. Zeitschr. **15**, 512–516, 1914.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

J. Chadwick, Intensitätsverteilung im magnetischen Spektrum der β-Strahlen von Radium $B + C$. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 383–391, 1914.
E. Marsden, Die Anzahl der seitens ratioaktiver Substanzen ausgesandten α- und β-Teilchen. Jahrb. d. Rad. u. El. **11**, 262–275, 1914.
E. Marsden u. P. B. Perkins, Die Umwandlungen im aktiven Niederschlag des Aktiniums. Jahrb. d. Rad. u. El. **11**, 211–225, 1914.
E. Rutherford and **E. N. da C. Andrade,** The wave-length of the soft γ-rays from radium B. Phil. Mag. **27**, 854–868, 1914.
E. Rutherford u. H. Robinson, Über die Masse und Geschwindigkeit der von den radioaktiven Substanzen ausgesendeten α-Teilchen. Wien. Ber. **122**, 1855–1884, 1913.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

T. Barratt and **A. B. Wood,** Volatility of thorium active deposit. Proc. Phys. Soc. London **26**, 248–260, 1914.
K. Fajans, Über die Endprodukte radioaktiver Zerfallsreihen. Heidelb. Akad. **1914**, 11. Abh., 22 S.
H. Freundlich, W. Neumann u. H. Kaempfer, Über die Beeinflußung der Adsorption des Uran X_1 durch die Gegenwart von anderen Stoffen. (Zur Frage der „identischen" Radioelemente.) Phys. Zeitschr. **15**, 537 bis 542, 1914.
T. Godlewski, On the action of colloids on radioactive products in solution. Phil. Mag. **27**, 618–632, 1914.
O. Hahn u. L. Meitner, Über das Uran Y. Phys. Zeitschr. **15**, 236–240, 1914.
G. Hevesy, The diffusion and valency of the radioelements. Phil. Mag. **27**, 586–601, 1914.

A. Holmes, Lead and the final product of thorium. Nat. **93,** 109, 1914.

L. Kolowrat, Tabellen radioaktiver Konstanten. Le Rad. **11,** 1—6, 1914.

W. Kunze, Über Zerfallsprodukte des Radium *F.* 36 S. Diss. Halle 1914.

F. H. Loring, Radio-atoms: their atomic weights and valencies. Chem. News **109,** 241—242, 1914.

W. Marckwald, Versuche über den Zerfall der Radiumemanation in einer Heliumatmosphäre. Phys. Zeitschr, **15,** 440—441, 1914.

E. Marsden and **P. B. Perkins,** The transformations in the active deposit of actinium. Phil. Mag. **27,** 690—703, 1914.

F. Paneth, Über kolloide Lösungen radioaktiver Substanzen. Wien. Ber. **122,** 1637—1651, 1913.

P. B. Perkins, A determination of the periods of transformation of thorium and actinium emanation. Phil. Mag. **27,** 720—731, 1914.

H. H. Poole, On the activity of freshly-formed radium emanation. Phil. Mag. **27,** 714—718, 1914.

F. Soddy and **H. Hyman,** The atomic weight of lead from Ceylon thorite. Journ. Chem. Soc. **105,** 1402—1408, 1914.

R. Thaller, Bestimmung der Konstante von *RaD.* Wien. Ber. **123,** 157 bis 159, 1914.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

D. Istiani, Radioactivity of mineral springs in the provinces of Etizen, Kaga and Noto. Proc. Tok. Math.-Phys. Soc. **7,** 221—225, 1914.

K. Kähler, Die durchdringende Strahlung der Atmosphäre. Die Naturwiss. **2,** 501—505, 1914.

Ch. Moureu et **A. Lepape,** Hélium des grisons et radioactivité des houilles. C. R. **158,** 598—603, 1914.

J. E. Schrader, Radioactivity of springs near Williamstown, Mass. Phys. Rev. **3,** 339—345, 1914.

R. Swinne, Über die Radioaktivität einiger russischer Mineralwässer. Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45,** phys. T., 454—460, 1913.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

11. Band. Jahr 1914. Heft 4.

Originalabhandlungen.

Über die Größe und Beweglichkeit der Elektrizitätsträger in Flüssigkeiten.

(Erster Teil: Die Beweglichkeit in Wasser.)

Von G. v. Hevesy.

Ein Blick auf die Tabelle der Ionenbeweglichkeiten lehrt, daß, wenn man von den schnellen *H*- und *OH*-Ionen absieht, alle Ionen sich im elektrischen Felde mit nahe derselben Geschwindigkeit bewegen. Da die Dimensionen der verschiedenen Atome von derselben Größenordnung sind, so fällt diese Uniformität der Beweglichkeiten nicht weiter auf. Betrachten wir nunmehr die Geschwindigkeit, mit welcher sich die oft sehr großen kolloidalen Teilchen [1]) im Felde bewegen, so finden wir wieder dieselbe Geschwindigkeit, etwa $4-5 \cdot 10^{-4}$ cm $\sec^{-1}$, mit welcher sich auch große, in Wasser suspendierte Gasblasen [2]) und andere Körper bewegen. Die Ausdehnung der von v. Putnoky und Mc Taggart untersuchten Gasblasen ist eine sehr beträchtliche, ihr Durchmesser beträgt bis 0,2 mm, also das 10^6fache des Atomdurchmessers, und entsprechend muß der Reibungswiderstand, auf welchen eine solche Gasblase während ihrer Bewegung stößt, gleichfalls unvergleichlich größer als der eines Ions sein. Wenn trotzdem sich die beiden mit derselben Geschwindigkeit im Felde bewegen, so ist das nur möglich, wenn die Teilchen Ladungen tragen, welche dieselbe Funktion der Teilchengröße sind, wie der Reibungswiderstand, auf welchen das wandernde Teilchen stößt. Die elektrische Kraft ist bei gegebenem Potentialgefälle allein von der Ladungszahl des Teilchens abhängig und so kommen wir zum Schlusse, daß einer gewissen

1) Zsigmondy, Kolloidchemie S. 46; Freundlich, Kapillarchemie S. 231, wo auch die möglichen Ursachen dieser Konstanz besprochen werden.

2) v. Putnoky, Z. f. Elektrochem. 19, 22, 1913; Mc Taggart, Phil. Mag. Febr. 1914.

Teilchengröße stets eine bestimmte Ladungszahl zukommt. Erzeugen wir in Wasser im Felde wandernde Teilchen, so werden diese sich so viele Ladungseinheiten verschaffen, wie es ihrer Größe entspricht, oder erzeugen wir umgekehrt Ladungen (Dissoziation der aufgelösten ein- oder mehrwertigen Elektrolyte) in einem Lösungsmittel, so werden sich diese soviel Materie aus der Umgebung verschaffen, wie es ihrer Ladung entspricht.

Obzwar diese Konstanz der Beweglichkeit nicht nur von Ionen, sondern auch von allen anderen geladenen Teilchen nur annähernd gilt, gestattet sie Probleme, wie das der Hydratation, des Zusammenhangs zwischen Wertigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit, das Problem der Dissoziation geschmolzener und fester Salze usw. von einem neuen Gesichtspunkte aus zu betrachten.

Der Radius des einwertigen Ions.

Wie groß ist der Radius des die Ladungseinheit tragenden Teilchens, des einwertigen Ions? Wir können, vom Satze der Konstanz von E/R ausgehend, diesen folgendermaßen berechnen: Wir bestimmen den Radius eines mikroskopisch noch sichtbaren Kolloids wie auch dessen Diffusionskonstante und Beweglichkeit im elektrischen Felde. Aus den letzteren zwei Größen läßt sich mit Hilfe der erweiterten Nernstschen Theorie der Diffusion der Elektrolyte (s. unten) der Wert $E = ne$, wo $e = 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ E. S. E. und n die Anzahl der Elementarladungen bedeutet, berechnen. Sind nun E/R und E bekannt, so läßt sich auch die Größe von r, der Radius des einwertigen Ions ($E = e$) bestimmen.

Goldteilchen von 10^{-7} cm Radius[1]) haben nach Svedberg[2]) eine Diffusionskonstante von 0,324 cm^2 Tag^{-1} bei 18^0. Die Durchschnittsbeweglichkeit solcher Teilchen beträgt nach Galecki[3]) 45 (siehe Zsigmondy l. c.), daraus berechnet sich für den Radius des Trägers der Einheitsladung $r = 1{,}6 \times 10^{-8}$ cm, entsprechend für $\frac{E}{R} = 1{,}92 \cdot 10^{-2}$. Die Diffusionskonstante von Goldteilchen, deren Radius $13{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm ist, hat nach den Messungen von Svedberg[4]) den Wert von 0,127 bei 18^0, daraus ergibt sich für r der Wert $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm, $\frac{E}{R} = 2{,}04 \cdot 10^{-2}$.

1) Zsigmondy, Z. f. Elektrochem. **12**, 633, 1906.
2) Z. f. phys. Chem. **76**, 145, 1911.
3) Z. f. anorg. Chem. **74**, 74, 1912.
4) Svedberg, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, S. 68.

Die obige Berechnung setzt voraus, daß die Diffusionsgeschwindigkeit eines Teilchens seinem Durchmesser umgekehrt proportional ist, d. h. die Gültigkeit der bekannten Stokesschen Formel. Unabhängig von dieser — wie wir im folgenden sehen werden, übrigens annähernd richtigen — Annahme ist unsere zweite Methode zur Berechnung von r: Wir vergleichen hier die Diffusionsgeschwindigkeit eines einwertigen Ions, z. B. des *Cl*-Ions mit der eines Edelgasmoleküls, dessen Durchmesser im Gaszustande bekannt ist und da es nicht hydratisiert sein kann, gleich dem in Wasser ist. Da die Diffusionsgeschwindigkeiten von Edelgasen in Wasser noch nicht ermittelt sind, vergleichen wir die Diffusionsgeschwindigkeit [D] des *Cl*-Ions mit der des Stickstoffmoleküls. Die D des letzteren beträgt 1,56, die des ersteren 1,45, der Radius des *N*-Moleküls $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm; daraus folgt für den Radius des *Cl*-Ions der Wert $\mathbf{1{,}7 \cdot 10^{-8}}$ cm.

Obzwar diese Versuchsdaten teilweise einer Revision bedürfen, geht aus den obigen klar hervor, daß der Radius des *Cl*-Ions nur wenig größer als der des Stickstoffmoleküls ist, und daß, falls Hydratmoleküle am Chlorion anhaften, sie dieses teilweise durchqueren müssen.

Die Berechnung der Teilchendurchmesser nach der molekularkinetischen Diffusionsformel hat Svedberg[1]) für Moleküle, R. Lorenz[2]) für Ionen ausgeführt. Die nach der Einstein-Smoluchowskischen Formel berechneten Durchmesser waren im Falle der einfachen Moleküle wie O_2, N_2, Cl_2, Br_2 usw. kleiner als die, welche aus der Gastheorie resultieren, dagegen war die Übereinstimmung sehr gut im Falle schwerer und großer Moleküle, wie Glykose, Mannit, Maltose usw.

R. Lorenz hat den Chlorionendurchmesser nach der Stokesschen Formel berechnet und kleiner als den Chloratomdurchmesser gefunden.

Die Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes.

Das Stokes'sche Gesetz[3]), wonach der Reibungswiderstand einer Kugel in einem Medium, dessen Moleküle relativ leicht sind, allein vom Durchmesser der Kugel abhängt und diesem proportional ist, stellt einen Grenzfall eines allgemeineren Gesetzes dar, welches nach Cunningham[4]) in der Form

1) l. c.
2) Z. f. phys. Chem. **73**, 2, 1911.
3) Vgl. auch Bousfield, Z. f. phys. Chem. **53**, 257, 1905.
4) Proc. Roy. Soc. **83**, 357, 1910.

$$W = \frac{6\pi\eta r}{1 + A\frac{L}{r}}$$

zu schreiben ist, wo η die Viskosität des Mediums, r den Radius des Teilchens, L die mittlere freie Weglänge bedeutet und A ein Faktor ist, dessen Wert zwischen 1 und 0,82 variiert, je nachdem die Zusammenstöße zwischen dem Teilchen und den Wassermolekülen mehr oder minder elastisch erfolgen.

Es hängt demnach von der Größe der freien Weglänge in Wasser ab, ob für einwertige Ionen die Stokessche Formel gilt oder nicht.

Die Masse der Ionen ist stets groß verglichen mit der des Wassermoleküls, auch im Falle der Ionen leichter Atome wie *Na*, *Li* usw., da diese entsprechend stark hydratisiert sind; nur *H* und *OH* machen eine Ausnahme.

Die freie Weglänge in Flüssigkeiten.

Der einzige bis jetzt bekannte Wert der freien Weglänge der Moleküle in Wasser beruht auf einer molekulartheoretischen Berechnung von Riecke[1]), wonach die Weglänge proportional sein soll der Diffusionskonstante und der Molekulargeschwindigkeit der betreffenden Teilchen:

$$L = \frac{3uD}{8{,}64 \cdot 10^4}$$

oder

$$L = 0{,}01332 \cdot 10^{-8}\sqrt{1 + 0{,}00367\, t} \cdot D \cdot \sqrt{M},$$

wo M das Molekulargewicht bedeutet. Für L des Stickstoffmoleküls ($D = 1{,}5$; $M = 28$) berechnet sich $1{,}1 \cdot 10^{-9}$ cm, also nur $^1/_{14}$ des Molekülradius.

Anknüpfend an die Schmelzpunktsüberlegungen von Lindemann[2]) läßt sich der mittlere Abstand zweier Wassermoleküle gleichfalls berechnen. Letzterer beträgt etwa 15 Proz. des Molekülradius und entsprechend beträgt die Cunninghamsche Korrektion weniger als 15 Proz. Der Radius des einwertigen Ions, berechnet aus seiner Diffusionsgeschwindigkeit unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Stokesschen Regel, fällt etwas kleiner als der tatsächliche Wert aus, doch beträgt der Unterschied weniger als 15 Proz. der gesamten Größe des Radius. Für ein zweiwertiges Ion beträgt die Korrektion weniger als 8 Proz., für ein mehrwertiges Ion entsprechend weniger usw.

---

1) Z. f. phys. Chem. **6**, 565, 1890.
2) Phys. Z. **11**, 609, 1910.

Die Zahl der Ladungseinheiten ist gegeben. — Der Fall ein- und mehrwertiger Ionen.

Wir können den Fall, wo durch die elektrolytische Dissoziation aufgelöster Salze ein- oder mehrwertige Ionen auftreten als einen solchen betrachten, wo die Ladungszahl der Teilchen von vornherein gegeben ist und die Ladung für die nötige Oberfläche zu sorgen hat, um der obigen Bedingung der Konstanz der Beweglichkeit im Felde, der Konstanz von $\frac{E}{R}$, Genüge zu tun. Ist diese Anschauung richtig, so sollte ein zweiwertiges Ion einen zweimal so großen Durchmesser haben als ein einwertiges, ein dreiwertiges einen dreimal so großen usw. und entsprechend sollten die Reibungswiderstände ungefähr zweimal bzw. dreimal größer sein. Bekanntlich bildet die Diffusionsgeschwindigkeit ein direktes Maß des Reibungswiderstandes und so sollte ein einwertiges Ion (wenn man das mit der Beweglichkeit von 65 [Chlorion] als das „normale" betrachtet [1])) eine Diffusionskonstante von 1,4 $cm^2\,Tag^{-1}$ zeigen, ein zweiwertiges von 0,7, ein dreiwertiges von 0,47, ein vierwertiges von 0,35 usw., und die Diffusionskonstante eines Ions ein direktes Maß der Valenz des betreffenden Teilchens sein.

Die Diffusionsgeschwindigkeit ist im Falle einwertiger Ionen kein streng richtiges Maß des Ionenradius, letzterer erscheint vielmehr wegen der Cunninghamschen Korrektion etwas zu klein, d. h. die Diffusionskonstante größer als sie im Falle der strengen Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes wäre. Die Ermittlung dieser Abweichung kann gleichfalls zur Bestimmung der Größe der Cunninghamschen Korrektion und so zu der der freien Weglänge dienen.

Auf den obigen Überlegungen fußend bestimmte der Verfasser [2]) die Valenz von etwa 15 Radioelementen, die fast alle nur in minimaler Menge zugänglich sind und so keiner stöchiometrischen oder anderen direkten Methode der Valenzbestimmung unterworfen werden konnten. Indessen war es möglich, die chemische Natur [3]) dieser Elemente nach einer indirekten, jedoch wie die neueste Entwicklung der Radiochemie

1) Bei meinen früheren Betrachtungen nahm ich als Beweglichkeit des „normalen" Ions den Mittelwert der Beweglichkeiten von 16 Ionen, der gleich 57 ist und die korrespondierende Diffusionskonstante 1,26 $cm^2\,Tag^{-1}$. (Phys. Z. und Phil. Mag. l. c.) Beide Verfahren sind gleichberechtigt.

2) Phys. Z. **14**, 49 und 1202, 1913.

3) A. Fleck, Journ. Chem. Soc. **103**, 394 und 1052, 1913; P. Beer, Diss., Karlsruhe 1914, siehe auch K. Fajans, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **46**, 422, 1913, und F. Soddy, Jahrb. d. Radioakt. **10**, 188, 1913.

ergab, völlig einwandfreien Methode zu ermitteln, es zeigte sich eine gänzliche Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen dieser verschiedenen Methoden und so eine Bestätigung der Richtigkeit der oben erwähnten und ihrer Grundannahme, der Konstanz der Ionenbeweglichkeit. Die Verwendung von Radioelementen war besonders günstig zur Prüfung der Theorie, denn der Fall völliger Dissoziation läßt sich hier wesentlich leichter realisieren als bei den in großen Mengen zugänglichen Elementen, wie auch das Arbeiten im „unendlichen Überschusse" des Anions, das erforderlich ist, um den kompensierenden Einfluß der Wertigkeit des Anions auszuschalten und unmittelbar die gesuchte Valenz des Kations zu erhalten; auch haben die Radioatome nahe dieselbe Masse, und mögliche Komplikationen, hervorgerufen durch große Unterschiede in den Massen der verglichenen Atome, fallen hier gänzlich fort. Doch lassen sich auch die bereits vorhandenen Daten über die Diffusionskonstanten mehrwertiger Verbindungen in Wasser zur Prüfung der obigen Anschauung verwenden.

Die Diffusion zweiwertiger Salze.

Die Diffusion einwertiger Elektrolyte läßt sich völlig überblicken mit Hilfe der Nernstschen Theorie der Diffusion der Elektrolyte. Ist die Beweglichkeit der Ionen der binären Elektrolyte bekannt, so läßt sich die Diffusionsgeschwindigkeit unmittelbar berechnen, sie ist ein Kompromiß zwischen den Geschwindigkeiten des Kations (u) und des Anions (v), die sich — da sie ja, wie die Erfahrung lehrt, untrennbar sind — gegenseitig beschleunigen bzw. verzögern. Der Faktor $\frac{uv}{u+v}$ in der Formel ist der Ausdruck dieses Kompromisses, 0,0448 ein Zahlenfaktor. Die Nernstsche Formel lautet:

$$D_{18^\circ} = 0{,}0448 \frac{uv}{u+v},$$

sie wurde durch das Experiment [1]) glänzend bestätigt.

Ein Versuch, die Nernstsche Theorie auf zwei- oder mehrwertige Elektrolyte anzuwenden, wurde bis jetzt noch nicht gemacht und das soll nun im folgenden versucht werden.

Nach der Anschauung der Konstanz der Ionenbeweglichkeit (der Beweglichkeit der Teilchen im Felde) wird durch die „m" Ladungen, die ein „m"-wertiges Ion trägt, eine zu hohe Kationenbeweglichkeit u

---

1) Schäffer, Z. f. phys. Chem. **2**, 390, 1888; Oeholm, Z. f. phys. Chem. **70**, 378, 1910.

vorgetäuscht; wenn man die Diffusionsgeschwindigkeit berechnen will (die Beweglichkeit unbeeinflußt durch ein elektrisches Feld), so muß man statt u, $\frac{u}{m}$ betrachten und ebenso im Falle eines „n"-wertigen Anions, statt v, $\frac{v}{n}$. So wird die verallgemeinerte Nernstsche Formel lauten:

$$D_{18^\circ} = 0{,}0448 \frac{\frac{u}{m}\frac{v}{n}}{\frac{u}{m}+\frac{v}{n}}.$$

Wir wollen diese Formel am vorhandenen Versuchsmaterial[1]) prüfen. Von den Halogensalzen sind nur die D von $BaCl_2$ und $CaCl_2$ in verdünnter Lösung bekannt, es liegen zwar Messungen über die Diffusion von $CuCl_2$ und $CoCl_2$ vor, jedoch nur in mehrfach normaler Lösung; nun stört hier nicht nur die sehr mangelhafte Dissoziation dieser Salze, sondern auch, daß die innere Reibung solcher Lösungen wesentlich von der des reinen Wassers abweicht und die „Reduktion" der Daten auf die innere Reibung des Wassers auf große Schwierigkeiten stößt, denn sie ist in den verschiedenen Diffusionsschichten ganz verschieden und hängt auch von der Dauer des Versuches ab. Es sei bemerkt, daß im Falle so konzentrierter Lösungen das Berechnen der D nach der Stephanschen Methode aus den verschiedenen Diffusionsschichten verschiedene Werte liefern wird.

In der ersten Spalte der Tabelle 1 sind die nach der Nernstschen Formel für einwertige Elektrolyte berechneten Werte der Diffusionskonstanten enthalten, in der zweiten die nach der erweiterten Formel, in der dritten die experimentell gefundenen auf 18^0 umgerechneten Werte, wo als Temperaturkoeffizient 2,6 Proz. angenommen ist.

Tabelle 1.

D nach der einfachen Formel ber.	D nach der verallgem. Formel ber.	D gef.
$BaCl_2$, 0,028 molar., 1,37	0,87	0,86
$CaCl_2$, 0,060 molar., 1,30	0,83	0,82

Die Berechnung ist ausgeführt unter Voraussetzung einer vollständigen Dissoziation in Ba^{++}- und Cl^{-}-Ionen; nun ist diese Voraussetzung

1) Landolt-Börnstein-Meyerhoffersche Tabellen.

nicht ganz zutreffend, denn nach Drucker[1]) zerfällt das $BaCl_2$ nach dem folgenden Schema:

$$BaCl_2 \rightleftarrows BaCl^+ + Cl^-$$
$$2(BaCl_2) + BaCl^+ \rightleftarrows BaCl^-_3 + 2Ba^{++} + 2Cl^-$$

und in einer $^1/_{100}$ mol. $BaCl_2$-Lösung sind von 100 Teilen Ba

83 als Ba^{++},
11 „ $BaCl^+$,
2 „ $BaCl^-_3$,
4 „ $BaCl_2$

vorhanden.

Durch Kombination der Überführungs-Gefrierpunktsdaten usw. berechnet Drucker auch die Beweglichkeit des $BaCl^+$ und $BaCl^-_3$ und findet für die erstere 30, für die zweite 35. Wir wollen unter Berücksichtigung dieser Daten die D des $BaCl_2$ berechnen und betrachten das in jeder Schicht gefundene Barium so wie wenn 83 Proz. als Ba^{++} hindiffundiert wäre, 11 Proz. als $BaCl^+$ und 4 Proz. als $BaCl_2$; die fehlenden 2 Proz. diffundierten nicht als Barium, sie wurden im Radikal $BaCl^-_3$ vom Chlor mitgeführt, ebenso wurden von den 200 ursprünglich vorhandenen Chloreinheiten 175 als Cl', 6 als $BaCl^-$, 8 als $BaCl_2$ befördert, die fehlenden 11 vom Chlor als $BaCl^-_3$ mitgeführt, dann ist:

$$D = 0{,}83 \cdot R \cdot \frac{\frac{u}{2} v}{\frac{u}{2} + v} + 0{,}09 \cdot R \cdot \frac{u' v}{u' + v} + 0{,}02 \cdot R \cdot \frac{u' v'}{u' + v'}$$
$$+ 0{,}04 \cdot R \cdot u'' = 0{,}856,$$

$R = 0{,}04485$,
$u =$ Beweglichkeit des $Ba^{++} = 55{,}1$,
$u' =$ „ „ $BaCl^+ = 30$,
$v =$ „ „ $Cl^- = 65{,}9$,
$v' =$ „ „ $BaCl^-_3 = 35$,
$u'' =$ „ „ $BaCl_2$ Molekül $= 40$.

Der letztere Wert wurde analog dem des KCl, $NaCl$ usw. angenommen; wir kommen auf ihn bei der Besprechung der Diffusion undissoziierter Salzmoleküle zurück.

Die obige Gleichung ausgewertet gibt für $D = 0{,}86$, also denselben Wert wie das Experiment.

Tabelle 2 enthält die entsprechenden Werte für einige Sulfate.

---

1) Z. f. Elektrochem. 19, 608, 1913.

Tabelle 2.

D nach der einfachen Formel ber.	D nach der erweiterten Formel ber.	D gef.
K_2SO_4, 0,02 Mol., 1,47	0,99	0,96
$ZnSO_4$, 0,025 Mol., 1,22	0,61	0,48
H_2SO_4, 0,005 Mol., 2,48	1,36	1,30

Die für K_2SO_4 und $ZnSO_4$ berechneten Werte von D sind etwas größer als die gefundenen, doch ist die D des K_2SO_4 in noch verdünnterer Lösung wahrscheinlich die berechnete, denn bei verschiedenen K_2SO_4-Konzentrationen wurden die folgenden D gefunden:

Tabelle 3.

Mol	D
1,5	0,73
0,95	0,76
0,28	0,82
0,05	0,93
0,02	0,96

Der berechnete Wert ist 0,99.

Ähnlich wurde für D von $CuSO_4$ gefunden:

Tabelle 4.

Mol	D
1,95	0,24
1,25	0,25
0,50	0,30
0,10	0,40

Der berechnete Wert ist 0,61.

Die undissoziierten $CuSO_4$- bzw. $ZnSO_4$-Moleküle oder ihre partiellen Zerfallsprodukte müssen demnach einen abnorm großen Durchmesser haben.

Das Dissoziationsschema der H_2SO_4 ist genau bekannt[1]), auch die Beweglichkeiten[2]) der Dissoziationsprodukte, und so versuchen wir nach der Formel

---

1) Siehe Jellinek, Das Hydrosulfit, S. 41.

2) Drucker, Z. f. Elektrochem. **13**, 81 ($V_{SO_4''} = 67$; $V_{HOS_4'} = 67$; $U_H = 313$).

$$D_{18^\circ} = 0{,}04485 \frac{\frac{u}{m} \frac{v}{n}}{\frac{u}{m} + \frac{v}{n}}$$

die D der H_2SO_4 zu berechnen, wo u und v die Beweglichkeit des betreffenden Kations und Anions, m und n ihre Wertigkeit bedeuten.

Nach Goebel[1]) sind in einer 0,004175 molaren H_2SO_4-Lösung:

H^+	HSO_4^-	$SO_4^=$	H_2SO_4
0,007241	0,00107	0,00308	0,000018

und so berechnet sich die Diffusionskonstante zu

$$D_{18^\circ} = 0{,}74.\ 0{,}0448 \frac{u_H \frac{v_{SO_4}}{2}}{u_H + \frac{v_{SO_4}}{2}} + 0{,}13.\ 0{,}0448 \frac{u_H v_{HSO_4}}{u_H + v_{HSO_4}} = 1{,}32.$$

Der von Thovert[2]) experimentell gefundene Wert ist 1,30.

Über die Diffusionsgeschwindigkeit drei- und höherwertiger Salze liegen keine Daten vor, Herr Bicskei hat auf Veranlassung des Verfassers die Diffusionskonstante solcher Verbindungen ermittelt und wird seine Resultate, welche die hier vertretene Ansicht bestätigen, demnächst mitteilen. Er fand, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten der Fe^{++}- und Fe^{+++}-Ionen[3]) sich nahe so verhalten wie 3 zu 2, die des $FeCy_6^{---}$ und $FeCy_6^{----}$ wie 4 zu 3.

Die Diffusionsgeschwindigkeit undissoziierter Salzmoleküle.

Wir wollen anschließend die Frage der Diffusionskonstanten und Durchmesser undissoziierter Salzmoleküle besprechen, sie lassen sich, falls der Dissoziationsgrad des Salzes bekannt ist, aus der Differenz zwischen den gefundenen und den nach der Nernstschen Formel berechneten Diffusionskonstanten ermitteln.

Die in der Tabelle 5 enthaltenen Diffusionskonstanten der betreffenden undissoziierten Moleküle sind aus in 0,1 und 1 normalen Lösungen bestimmten D des betreffenden Elektrolyten berechnet, in konzentrierteren Lösungen sind zwar die dissoziierten Anteile geringer

1) Siehe Note 1 auf Seite 427.

2) Ann. Chim. Phys. **26**, 366, 1902.

3) Bekanntlich bestimmt man die Diffusionsgeschwindigkeit eines Kations durch Diffundierenlassen im „Überschuß" des Anions und die des Anions entsprechend in dem des Kations; so wurde bei den obigen Versuchen die Diffusionsgeschwindigkeit der Eisennitrate in Salpetersäure und die der Kaliumeisencyanide in Kaliumchlorid bestimmt.

und die Genauigkeit der Berechnung entsprechend größer, doch müßte hier eine wesentliche Korrektur wegen der bereits starken Abweichung der Zähigkeit von der des Wassers angebracht werden, was jedoch, wie bereits erwähnt, stets eine große Unsicherheit in sich birgt. Aus demselben Grunde sind die in der ersten Kolumne enthaltenen Daten die verläßlicheren.

Tabelle 5.

	D_{18^0} des undissoziierten Salzes	
	ber. aus den Diffusionsdaten in $^1/_{10}n$-Lösung	ber. aus den Diffusionsdaten in $1n$-Lösung
KCl	0,93	0,90
KJ	0,92	0,96
$LiCl$	0,71	0,78
CH_3COOH	0,88 (aus $^1/_{1000}\,n \cdot 0{,}87$)	0,83

Die „Beweglichkeit" des undissoziierten Essigsäuremoleküls beträgt, umgerechnet aus den Diffusionsdaten, 39, die des KCl- und KJ-Moleküls 42, also etwa das $^3/_5$fache der Beweglichkeit des Chlorions. Der Radius dieser Moleküle, die Richtigkeit des Stokesschen Gesetzes voraussetzend, beträgt $2{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm. Hier, wie überhaupt wo wir absolute Werte für die Radien angeben, beruhen sie auf der Bestimmung der Diffusionskonstante des Stickstoffs in Wasser (1,5 cm² Tag) und dem nach den Methoden der kinetischen Gastheorie bestimmten Radius des Stickstoffmoleküls ($1{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm).

Die Hydratation.

Wieso ist der Reibungswiderstand und daher auch der Durchmesser mehrwertiger Ionen so viel größer als der der einwertigen? Beträgt doch der Radius des Fe^{+++}-Ions das nahe $^3/_2$fache von dem des Fe^{++}-Ions, der des $FeCy_6^{----}$ das nahe $^4/_3$fache von dem des $FeCy_6^{---}$-Ions.

Der Durchmesser von Ionen ist verschieden von dem der neutralen Atome, im Falle einiger einfachen Atome ist es Bohr[1]) sogar gelungen, diese Unterschiede zu berechnen, er fand, daß der Durchmesser des H^+ das 1,33fache des H-Atomdurchmessers beträgt, der des He^+ das 0,87fache des He-Atomdurchmessers. Diese Volumänderung des Atoms ist lediglich bedingt durch Änderung der Entfernung der Elektronen des Atoms von seinem Mittelpunkt, doch kann die stets starke

1) Phil. Mag. **25**, 30, 1913.

Volumzunahme, welche Atome beim Übergang zu mehrwertigen elektrolytischen Ionen zeigen, kaum die Folge solch einer Dilatation sein. Es muß demnach angenommen werden, daß diese Volumänderung durch die Mitwirkung eines weiteren Faktors hervorgerufen wird, durch die des Lösungsmittels. So kommen wir zu der Annahme der Hydratation der Ionen.

Bekanntlich führt die gesamte neuere Entwicklung der Lehre der Lösungen zu der Anschauung der Hydratation [1]).

Anomale Beweglichkeiten.

Auch die anomale Beweglichkeit, die manche einwertigen Ionen zeigen, hängt wohl innig mit einer starken Hydratation dieser Teilchen zusammen; so bewegt sich das im Wasser sehr langsame Lithiumion im flüssigen Ammoniak fast normal, das im Wasser fast normale *Ag*-Ion im obengenannten Lösungsmittel zu langsam [2]).

Von den anomal beweglichen Ionen stellt das *H*-Ion einen besonders interessanten Fall dar, seine Beweglichkeit beträgt nahe das Fünffache von der des *Cl*-Ions (das 4,4fache der *N*-Molekülbeweglichkeit).

Es ist kaum denkbar, daß das *H*-Ion in diesem Sinne hydratisiert ist, daß jedes *H*-Atom mit einem oder mehreren H_2O-Molekülen vereinigt sich bewegt, denn solch ein Gebilde könnte sich nicht viermal so schnell bewegen wie ein Wassermolekül, dessen Diffusionsgeschwindigkeit sich nicht wesentlich von der eines *Cl*-Ions unterscheidet. Ist nun das *H*-Ion nicht im obigen Sinne hydratisiert, so stellt es einen neuen Fall der Elektrizitätsträger dar, den, wo die Elektrizität von Atomkernen getragen wird.

Nach den Anschauungen von Rutherford [3]) besteht ein Atom aus dem positiv geladenen Atomkern von verschwindender Ausdehnung, welcher die gesamte Masse des Atoms enthält. Es wird ferner angenommen, daß der Kern von einer kleineren oder größeren Zahl von Elektronen umhüllt ist, welche, die positive Ladung des Kernes kompensierend, zur Folge haben, daß das Atom nach außen hin elektroneutral wird. Die Elektronen erstrecken sich bis auf eine Entfernung vom Kern, welche dem Atomradius gleich ist.

Nun stellt nach Rutherford und Bohr [4]) das *H*-Atom das ein-

---

1) Vgl. den Bericht von Washburn, Jahrb. d. Rad. und Elektronik 6, 69, 1909; N. Dhar, Z. f. Elektrochem. **14**, 553, 1914.

2) Kraus u. Bray, Journ. Americ. Chem. Soc. **35**, 1387, 1913.

3) Phil. Mag. **27**, 489, 1914.

4) Phil. Mag. **25**, 30, 1913.

fachste Atom dar, dessen Kern eine positive Ladung trägt und in dem ein Elektron kreist. Verliert das H-Atom dieses Elektron, so bleibt nur der positiv geladene Atomkern zurück und es wird zu H^+-Ion. Ein solches H^+-Ion hat einen Durchmesser von etwa nur 10^{-13} cm und kann deshalb praktisch als ein Punkt betrachtet werden. Es ist klar, daß ein solches H^+-Ion sich schneller bewegen wird[1]) als ein Stickstoffmolekül von $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm Radius.

Eine weitere, nicht minder bedeutende Ursache der großen Beweglichkeit des H-Ions liegt auch in seiner geringen Masse, beträgt doch auch die Beweglichkeit des H_2-Moleküls das 2,6fache der des N_2 im Wasser.

Es ist zu erwarten, daß ein in Wasser eingebetteter elektrisch geladener Punkt, wie das H^+-Ion, auf seine Umgebung eine Wirkung ausübt, welche eine Mitführung von Wasser zur Folge hat. Die Überführungsversuche von Buchböck[2]) ergaben auch, daß Wasser mit den H^+-Ionen mitgeführt wird, doch nur etwa $^1/_4$ der durch die äquivalenten Chlorionen mitgeführten Menge. Aus unseren obigen Überlegungen geht hervor, daß die durchschnittlich pro H^+-Ion mitgeführte Wassermenge geringer als 1 Molekül H_2O sein muß.

Die große Beweglichkeit der Wasserstoffionen suchte man durch die Tatsache zu erklären, daß hier ein Ion des eigenen Lösungsmittels vorliegt, die ununterbrochen neu entstehen, bzw. sich wieder vereinigen, und daß dieser Vorgang die große Beweglichkeit sozusagen vortäuscht. Ein solcher Vorgang erscheint jedoch, wie Kraus und Bray[3]) hervorheben, kaum wahrscheinlich.

Betrachtet man das H-Ion als den Vertreter eines neuen Typus

---

1) In einem Gase ist die freie Weglänge des Elektrons das $4\sqrt{2}$fache der der Gasmoleküle (Franck u. Hertz, Phys. Ber. **15**, 1930, 1913), in Wasser dürfte das Verhältnis kleiner sein. Über den Zusammenhang zwischen Weglänge und [D] vgl. S. 422.

2) Z. f. phys. Chem. **55**, 563, 1906.

3) Amer. Chem. Soc. **35**, 1387, 1913. Der von R. Lorenz (Z. phys. Chem. **82**, 615, 1913) vertretene Standpunkt, daß man aus der Beweglichkeit der Ionen in Wasser nicht immer auf die in geschmolzenen Salzen schließen darf, ist für die Beurteilung des Dissoziationsgrades geschmolzener Salze von großer Wichtigkeit. Die Ionenbeweglichkeit ist nur dann allein vom Durchmesser des Teilchens abhängig, wenn dieses schwer ist, mit dem Molekül des Lösungsmittels verglichen; ist letzteres nicht der Fall, wie beim H-Ion oder H_2-Molekül, so wird die Beweglichkeit auch durch die Masse mitbestimmt. Ein Bleiion, das „schwer" ist, verglichen mit einem Wassermolekül, braucht nicht „schwer" zu sein mit dem Molekül des geschmolzenen Chlorbleis verglichen. In diesem Punkte erinnert die Beweglichkeit der Ionen geschmolzener Salze an die des H^+ und OH^- in Wasser.

der Elektrizitätsträger, so kommt die Rolle des anomalsten Ions dem OH^- zu. Der Durchmesser des letzteren kann — aus seiner Beweglichkeit geschlossen — nur ungefähr die Hälfte des Durchmessers eines normalen einwertigen Ions betragen. Das anomale Verhalten des OH^--Ions macht sich bekanntlich auf fast allen Gebieten der physikalischen Chemie bemerkbar.

Das Gegebene ist die Teilchengröße. — Der Fall kolloidaler Teilchen.

Den Fall ein- und mehrwertiger Ionen haben wir als den betrachtet, wo die Ladungszahl der Teilchen das von vornherein Gegebene ist, und diese dann für eine entsprechende Oberfläche sorgt. Der Fall kolloidaler und anderer geladener großer Teilchen, wie Gasblasen usw., kann demgegenüber als solcher betrachtet werden, wo gewissermaßen die Größe des Teilchens ursprünglich gegeben ist und das Teilchen sich die zu ihrer Stabilität, d. h. zur Erreichung des konstanten Wertes von $\frac{E}{R}$, nötige Ladungszahl erwirbt.

Die Beweglichkeit kolloidaler Teilchen zeigt sich als unabhängig von ihrem Durchmesser, dagegen schwankt die Beweglichkeit der Teilchen, wie z. B. die der Silberteilchen[1]), zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ und $3{,}8 \cdot 10^{-4}$. Die eine Ursache dieser Schwankungen liegt in der Abweichung der Teilchenform von der Kugelgestalt, die stets einen zu großen Reibungswiderstand und entsprechend eine zu kleine Beweglichkeit zur Folge haben wird[2]); solche Abweichungen von der Kugelgestalt wurden öfters beobachtet[3]).

Eine weitere Ursache der Schwankungen kann darin liegen, daß die Teilchen durch die Anwesenheit entgegengesetzt geladener Kolloide oder Ionen teilweise entladen sind, das Teilchen befindet sich an der Schwelle der Koagulation. Bekanntlich lassen sich kolloidale Teilchen durch entsprechende Agentien entladen, ja unter Umständen umladen; für solche Teilchen ist dann $\frac{E}{R}$ nicht mehr konstant. Es stellen diese aber auch keine stabilen Systeme mehr dar, sie koagulieren und fallen aus, die Bedingung ihrer Stabilität ist stets die, daß sie eine ihrem Durchmesser korrespondierende Ladung tragen.

1) Burton, Phil. Mag. **11**, 425, 1906.
2) K. Przibram, Wien. Ber. **12**, 1912.
3) Zsigmondy, Kolloidchemie S. 100, Cotton u. Mouton, Les ultramicroscopes, Paris 1906, Kap. VII.

Tatsächlich ist die Beweglichkeit dialysierter, d. h. von Elektrolyten befreiter Kolloide größer als die nicht dialysierter. Goldteilchen, die ursprünglich mit einer Geschwindigkeit von $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm/sec^{-1} wanderten, bewegten sich, wie v. Galecki[1]) fand, nach erfolgter Dialyse mit $5{,}7 \cdot 10^{-4}$ cm/sec^{-1}, also etwa mit der des Silberions.

Es ist nun nicht leicht zu entscheiden, ob dieser Wert die normale Beweglichkeit geladener Teilchen darstellt, oder der höhere Wert von $6{,}8 \cdot 10^{-4}$, den man bei den typischen einwertigen Ionen, wie den Halogenen findet und der zuweilen auch bei Goldteilchen von v. Galecki gefunden wurde. Die Möglichkeit einer partiellen Entladung der bewegten größeren Teilchen spricht eher für die Richtigkeit des höheren Wertes, dagegen ist es sehr bemerkenswert, daß die Beweglichkeit großer Gasblasen (bis 0,1 mm Durchmesser), denen sicherlich eine Kugelgestalt zukommt, sich gleichfalls nach der Messung von Putnoky[2]) und Mc Taggart[3]) zu $4{,}2 \cdot 10^{-10}$ bis $5{,}0 \cdot 10^{-10}$ ergab.

Die Entstehungsbedingungen der Kolloide sind so mannigfaltig, daß die Frage nach dem Mechanismus der Ladungsaufnahme kaum eindeutig beantwortet werden kann. Nach den Ansichten Zsigmondys[4]) verschafft sich in den meisten Fällen das Teilchen seine Ladungszahl durch die Aufnahme der entsprechenden Zahl von Ionen. Da das Verhältnis $\frac{\text{Ladungszahl}}{\text{Durchmesser}}$ stets konstant ist, so kann bei einer bestimmten Vergrößerung des Durchmessers die nötige Ladungszahl durch die Aufnahme verhältnismäßig weniger Ionen bewirkt werden. Wäre $\frac{\text{Ladungszahl}}{\text{Oberfläche}}$ oder gar $\frac{\text{Ladungszahl}}{\text{Volumen}}$ konstant, bei derselben Vergrößerung des Durchmessers, so wäre es schwerer möglich, daß das Teilchen durch Ionenadsorption die nötige Ladungszahl aufnimmt.

Die abnorm kleinen H- und OH-Ionen eignen sich insbesondere zu der obigen Ladungsverschaffung; bekanntlich kommt auch diesen Ionen eine wichtige Rolle in der Kolloidchemie zu.

Der Vorgang der Entladung läßt sich besonders bequem verfolgen bei den Entladungen einer Gasblase, die durchwegs das elektrische Verhalten eines Kolloids zeigt, was kürzlich von Mc Taggart[5]) geschehen ist. Die Entladung der in reinem Wasser suspendierten Sauer-

1) Z. f. anorg. Chem. **74**, 174, 1912.
2) Z. f. Elektrochem. **19**, 22, 1913
3) Phil. Mag. Febr. 1914.
4) Kolloidchemie S. 79.
5) l. c.

stoff- oder Wasserstoffblase geschah durch Zusatz von Elektrolyten; die höherwertigen Elektrolyte zeigten sich besonders wirksam bei der Entladung, wie es ja bei der Ausfällung von Kolloiden[1]) stets beobachtet wurde.

Aus den Versuchen von Mc Taggart geht hervor, daß eine Gasblase von 0,1 mm, die nach unserer Berechnung (siehe oben) 420000 Ladungseinheiten trug und negativ geladen war, völlig entladen wurde durch den Zusatz von 10^{-11} g äquivalenten $Th(NO_3)_4$. Die letzteren tragen 10^{13} positive Ladungen, also wirkte nur jedes 10^7te Ion entladend; die Entladung, hervorgerufen durch niedrigwertige Ionen, ist noch wesentlich geringer.

Diese Abhängigkeit der zur Neutralisierung der oben erwähnten Gasblase oder zur Ausfüllung von Kolloiden nötigen Elektrolytmengen von der Wertigkeit der Ionen des Elektrolyten kann zur Bestimmung der letzteren Größe verwendet werden. So ermittelte aus den zur Fällung von AsS_3-Lösungen notwendigen Mengen von Berylliumnitrat v. Galecki[2]) die Wertigkeit des Berylliums zu 2, und dieselbe Methode benutzten Freundlich und Elissafoff[3]) zur Wertigkeitsbestimmung des Radiums. Aus den Versuchen Mc Taggarts[4]) geht hervor, daß in verdünnter Lösung Thorium vierwertige, Lanthan, Aluminium dreiwertige Ionen in Lösung senden, $PtCl_4$, $SnCl_4$ keine höheren als zweiwertige, K_4FeCy_6 höherwertige als K_3FeCy_6. Zwischen den zur Ausfällung von Kolloiden nötigen Elektrolytmengen und der Diffusionskonstanten der letzteren muß demnach ceteris paribus ein Parallelismus bestehen.

Läßt sich je nach der Größe oder Ladung eines Teilchens entscheiden, ob ein Kolloid oder ein Ion vorliegt?

Ist der Radius des geladenen Teilchens größer als $7 \cdot 10^{-8}$ cm, oder seine Diffusionskonstante kleiner als 0,3 cm^2 Tag^{-1}, so liegt ein Kolloid vor, denn es ist kein Elektrolyt bekannt, das höher als vierwertige Ionen in nennenswerter Menge in Lösung senden würde. Ist die Größe des Teilchens etwa die Größe eines einwertigen Ions, so liegt sicherlich kein Kolloid vor. Dazwischen gibt es jedoch ein Gebiet, in welchem die Unterscheidung nach der Größe des Teilchens allein nicht möglich ist. So kennen wir Kolloide radioaktiver Elemente, deren

1) Siehe Freundlich, Z. f. phys. Chem. **73**, 385, 1910.
2) Z. f. Elektrochem. **14**, 767, 1908.
3) Phys. Z. **14**, 1052, 1913.
4) l. c.

Größe[1]) nahe der der vierwertigen Ionen ist und es sind auch Goldkolloide bekannt, die mit der Geschwindigkeit vierwertiger Ionen diffundieren[2]).

Der wesentliche Unterschied zwischen Ion und Kolloid liegt hier darin, daß am Aufbau des ersteren das Lösungsmittel wesentlich mitbeteiligt ist, an dem des letzteren dagegen nicht.

Das vierwertige Thoriumion ist stark hydratisiert, das vierwertige Goldkolloid[3]) besteht aus Gold und wahrscheinlich aus vier *OH*- oder *H*-Ionen; dementsprechend kann das Goldkolloid nicht nur entladen, sondern auch umgeladen, das *Th*-Ion nur entladen werden[4]). Wohl läßt sich in den meisten Fällen allein aus der Größe des Teilchens schließen, ob ein Kolloid vorliegt oder nicht, immerhin ist das Studium des obigen Grenzgebietes von Interesse, denn es kommt hier neben der weitgehenden Konformität auch die vorhandene Difformität zwischen Ion und Kolloid besonders klar zum Ausdruck.

Es soll demnächst über die Größe und Beweglichkeit von leitenden Teilchen in anderen Flüssigkeiten wie in Wasser, insbesonders in geschmolzenen Salzen, berichtet und gezeigt werden, daß auch hier die annähernde Konstanz von $\frac{E}{R}$ gilt.

Zusammenfassung.

Wandert Elektrizität an Materie gebunden durch Wasser, so ist das Verhältnis $\frac{E}{R}$, Ladung zu Teilchenradius, annähernd konstant. Der Radius des einwertigen Ions beträgt ungefähr $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm, der eines n-wertigen Teilchens (Ions, Kolloids, suspendierter Gasblasen usw.) $n \times 1{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm.

Aus der Ladungszahl eines Teilchens läßt sich sein Durchmesser berechnen und umgekehrt. Ein zweiwertiges Ion hat einen zweimal so großen Durchmesser als ein einwertiges usw.

1) F. Paneth, Kolloid-Z. **6**, 297, 1913; Hevesy, Phys. Z. **14**, 1202, 1913.

2) Svedberg, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912, S. 68.

3) Das Thoriumion hat wohl stets dieselbe Größe, dagegen werden die Dimensionen des vierwertigen Goldkolloids zwischen nicht allzu engen Grenzen schwanken, im letzteren Falle wird ja das Teilchen primär erzeugt und verschafft sich dann die nötige Ladungszahl, die sich im Gegensatze zu der Größe des Teilchens nur sprungweise ändern kann. Es wird eine ideale Dimension des vierwertigen Goldkolloids geben, der auch die größtmögliche Stabilität zukommen wird.

4) Vgl. die von L. Cassuto (Der kolloide Zustand der Materie, Dresden 1913, S. 245) aufgestellte Definition des Kolloids.

Der Durchmesser des Chlorions ist nur wenig größer als der des Stickstoffmoleküls; der Durchmesser undissoziierter Salzmoleküle wie *KCl*, *KJ* etwa das $^5/_3$ fache.

Das Stokessche Gesetz ist für Ionen, die sich in Wasser bewegen, noch annähernd gültig. Da die freie Weglänge der Wassermoleküle etwa 15 Proz. ihrer Radien ausmacht, beträgt die Cunninghamsche Korrektion für ein einwertiges Ion weniger als 15 Proz., für ein n-wertiges weniger als $\frac{15}{n}$ Proz.

Die Nernstsche Theorie der Diffusion einwertiger Elektrolyte läßt sich durch Zuhilfenahme des Satzes der konstanten Ionenbeweglichkeit auf beliebige Wertigkeit erweitern, die so gewonnene Formel wird bestätigt gefunden.

Die Elektrizitätsleitung durch H-Ionen stellt wahrscheinlich einen neuen Typus der Elektrizitätsleitung dar: die Leitung durch Atomkerne, die die Ausdehnung von Elektronen, jedoch die Masse von Atomen besitzen.

Budapest, III. Chemisches Institut der Universität.

(Eingegangen 4. Dezember 1914.)

Berichte.

Über die Maßeinheiten bei Gehaltsbestimmungen radioaktiver Substanzen.

Von **Stefan Meyer.**

Mit 1 Figur.

Literatur.

1) H. Becquerel, C. R. **122**, 1087, 1896; Propr. nouv. d. l. mat. 1903, S. 27.
2) St. Meyer und E. v. Schweidler, Wiener Sitzber. **113**, 1075, 1904; L. Michiels, Bull. Soc. Chim. **27**, 69, 1913.
3) H. N. Mc Coy, Phys. Rev. **20**, 361, 1905; Phil. Mag. **11**, 177, 1906; und G. C. Ashman, Sill. J. **25**, 521, 1908; Le Rad. **5**, 361, 1908; und H. C. Goettsch, J. Am. Chem. Soc. **28**, 1555, 1906; und W. H. Roß, Phys. Rev. **24**, 124, 1907; Am. Chem. Soc. **29**, 1698, 1907; St. Meyer und F. Paneth, Wiener Sitzber. **121**, 1403, 1912; **122**, 1085, 1913.

4) M. Moulin, Thèses 1910; Le Rad. **5**, 136, 1908; vgl. W. H. Bragg, Studies 1912, S. 70.
5) H. Mache und M. Bamberger, Wiener Sitzber. **123**, 325, 1914.
6) O. Hahn, St. Meyer und E. v. Schweidler, Phys. Zeitschr. **13**, 524, 1912.
7) O. Hönigschmid, Wiener Sitzber. **120**, 1617, 1911; R. W. Gray und W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. (A) **86**, 270, 1912; W. Marckwald, Phys. Zeitschr. **13**, 732, 1912; O. Hönigschmid, Wiener Sitzber. **121**, 1973, 1912; und E. Haschek, Wiener Sitzber. **121**, 2119, 1912.
8) St. Meyer und V. F. Heß, Wiener Sitzber. **121**, 603, 1912; V. F. Heß, Wiener Sitzber. **121**, 1419, 1912; E. Rutherford und H. Robinson, Wiener Sitzber. **121**, 1491, 1912.
9) Vgl. St. Meyer und V. F. Heß, Wiener Sitzber. **121**, 603, 1912; M. Curie, J. d. Phys. (5) **2**, 795, 1912; St. Meyer, Strahlentherapie **2**, 536, 1913; E. Rutherford und J. Chadwick, Proc. Phys. Soc. London, **24**, 141, 1912; Le Rad. **9**, 195, 1912; V. F. Heß, Phys. Zeitschr. **14**, 1135, 1913; Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1002, 1913; H. Greinacher, Rad. in Biol. und Heilk. **2**, 137, 1913; Phys. Zeitschr. **15**, 410, 1914.
10) V. F. Heß, Phys. Zeitschr. **14**, 1135, 1913; A. Brommer, Wiener Sitzber. **121**, 1563, 1912; und Wiener Anz. 13. März 1913.
11) E. Rutherford und H. Richardson, Phil. Mag. **25**, 722; **26**, 324, 937, 1913.
12) F. Soddy und A. S. Russell, Phil. Mag. **21**, 147, 1911.
13) O. Hahn, Le Rad. **11**, 71, 1914.
14) L. V. King, Phil. Mag. **23**, 245, 1912.
15) St. Meyer und V. F. Heß, Wiener Sitzber. 2. Juli 1914.
16) St. Meyer, Wiener Sitzber. **122**, 1085, 1913.
17) B. Heimann und W. Marckwald, Phys. Zeitschr. **14**, 303, 1913.
18) H. Mache, Wiener Sitzber. **113**, 1320, 1904; und St. Meyer, **114**, 355, 545, 1905.
19) H. Mache und St. Meyer, Rad. in Biol. u. Heilk. **1**, 350, 1912; **2**, 96, 1912; St. Meyer, Strahlentherapie **2**, 533, 1913; Z. f. Balneologie **6**, Nr. 2, 1913.
20) H. Mache und St. Meyer, Phys. Zeitschr. **13**, 320, 1912; L. Flamm u. H. Mache, Wiener Sitzber. **122**, 542, 1913.
21) Ph. Lenard, Heidelberger Sitzber. Vorwort zu A. Becker und C. Ramsauer, Mai 1914.
22) L. Flamm u. H. Mache, Wiener Sitzber. **121**, 227, 1912; **122**, 535, 1539, 1913; L. Flamm, Phys. Zeitschr. **14**, 1122, 1913; E. v. Schweidler, Phys. Zeitschr. **14**, 505, 1913.

Die Frage der genauen Gehaltsbestimmung und Dosierung radioaktiver Stoffe spielt sowohl für die Gewinnung wichtiger Grundzahlen in Radioaktivität und Elektronik, als auch in der Praxis wegen des hohen Preises der Stoffe eine große Rolle. Es mögen daher hier einige Zeilen über die Wahl der Einheiten Platz finden.

Für Elemente, die in wägbarer Menge erhalten werden können (U, Th, Ra), ist die naturgemäße Einheit die Gewichtsmenge einheitlicher Substanz. Dabei hat man wegen der Wirkungen aber darauf zu achten, ob diese Menge ohne ihre Zerfallsprodukte, oder im Gleichgewicht mit diesen, oder mit einem definierten Teil derselben zu verstehen ist. Beispielsweise kann man Ra allein, oder dasselbe mit seinen kurzlebigen Folgeprodukten ($Ra + Ra\,Em + Ra\,A + Ra\,B + Ra\,C$), oder samt den weiteren Zerfallsprodukten ($Ra + \ldots + Ra\,F = Po$) heranziehen.

Für die meisten radioaktiven Körper ist jedoch die direkte Auswägung einer Gewichtsmenge untunlich, teils weil ihre Reindarstellung bisher nicht gelungen ist (*Io*, *Mesoth*, *Ac*), teils weil die erhältlichen Mengen überhaupt zu geringfügig sind. In diesen Fällen muß zur Bestimmung der jeweils vorhandenen Menge entweder die Gleichgewichtsbedingung mit einer der Stammsubstanzen verwendet werden $\lambda_A A = \lambda_B B = \lambda_C C = \ldots$, was die genaue Kenntnis der Zerfallskonstanten voraussetzt, oder es dient hierzu die Vergleichung der radioaktiven Wirkung gegenüber einer Normalsubstanz. Als Bezugssubstanzen sind zurzeit nur die obengenannten (U, Th, Ra) wählbar.

1. Uraneinheiten.

Die „Uraneinheit" ist die historisch älteste. H. Becquerel[1]) hatte hierfür metallisches Uran beantragt und darauf beziehen sich viele ältere (meist schlecht definierte) Angaben. Gut charakterisiertes oxydfreies Uranmetall ist nicht ganz leicht zu beschaffen. St. Meyer und E. v. Schweidler haben dann Normallösungen von Uranylnitrat[2]) vorgeschlagen und L. Michiels hat kürzlich diesen Vorschlag erneuert. In geeignetster Weise haben endlich H. N. Mc Coy und seine Mitarbeiter im Uranoxyduloxyd U_3O_8 ein Standardmedium zu schaffen getrachtet[3]).

Man erhält gute Vergleichsproben, wenn man das sorgfältig von allen anderen radioaktiven Beimengungen (auch UX) befreite Uranoxyduloxyd als feinst verriebenes olivengrünes Pulver in Alkohol aufschlemmt, auf flache Schälchen (Durchm. ca. 6—7 cm) aufgießt und den Alkohol sachte verdampft oder das mit Chloroform zu einer Paste verriebene Pulver auf Blechstücke aufstreicht. Die Schichtdicke ist mit etwa 20 mg U_3O_8 pro cm² zu bemessen, um „α-satt" zu sein.

Die Strahlung von 1 cm² UX-freien U_3O_8 einseitig in einer der üblichen Anordnungen gemessen ist äquivalent einem Strome von $1{,}73 \cdot 10^{-3}$ elektrostat. Einh. ($5{,}78 \cdot 10^{-13}$ Ampere). Jedoch ist hierbei nicht der theoretische Sättigungsstrom erreicht (vgl. M. Moulin[4]),

sondern wären hierfür noch einige Prozente zu ergänzen. Da aber für relative Messungen stets der nahezu gleiche Prozentsatz der Sättigung erzielt wird, indem die „Anfangswiedervereinigung" die gleiche bleibt, ist obiger Wert für Strommessungen unter nicht allzusehr abweichenden Bedingungen zugrundelegbar.

Das Verhältnis der allseitigen Strahlung von 1 g metallischen Uran zu der einseitigen Strahlung von 1 cm² U_3O_8 nennt man die Mc Coysche Zahl. Aus dem Werte für unendlich dünne strahlende Schichten dieses Stoffes ergibt sie sich mit einer Genauigkeit von ca. 1 Proz. zu **790**. Der gesamte Strom, den sämtliche α-Partikel von 1 g Uran unterhalten, beträgt demgemäß 1,36 elektrostat. Einh. ($4,55 \cdot 10^{-10}$ Ampere).

Die Relationierung der zu untersuchenden α-strahlenden radioaktiven Substanz auf die „Uraneinheit" bezieht sich also auf die Vergleichung der ionisierenden Wirkung mit derjenigen der α-Strahlung eines U_3O_8-Standards. Sie setzt voraus, daß die α-Strahlung in allen Fällen völlig in der Luft absorbiert und praktisch Sättigungsstrom erreicht wird, und verlangt weiter zur Bestimmung der zugehörigen Gewichtsmengen die Kenntnis der ionisierenden Wirkung der betreffenden α-Partikel gemäß ihrer Reichweite. Nach den letzten Daten erzeugen α-Partikel der Reichweite R_0 (0° und 760 mm) die nachstehenden Zahlen von Ionenpaaren (z): ($z = 6,76 \cdot 10^4 R_0^{2/3}$)

$R_0 =$	1	2	2,5	3	3,5	4	4,5
$10^{-5} z =$	0,676	1,073	1,245	1,406	1,558	1,703	1,843
$R_0 =$	5	5,5	6	6,5	7	8	9
$10^{-5} z =$	1,977	2,106	2,232	2,354	2,474	2,704	2,925.

(Für Zwischenwerte genügt lineare Interpolation.)

Nehmen wir beispielsweise an, daß 1 g *Ra* ohne Zerfallsprodukte durch seine α-Strahlen insgesamt einen Strom von $2,4 \cdot 10^6$ elektrostat. Einh. zu unterhalten vermöchte*), so ließe sich sagen, daß Radium $2,4 \cdot 10^6 / 1,36 = 1,7 \cdot 10^6$ Uraneinheiten besitze**).

---

*) Man berechnet, wenn $n = 3,4 \cdot 10^{10}$ die sekundlich von 1 g *Ra* emittierte Zahl von α-Partikeln ist, jedes derselben $z = 1,45 \cdot 10^5$ Ionen erzeugt und das Elementarquantum mit $4,77 \cdot 10^{-10}$ elektrostat. Einh. gilt, den Strom $nze = 2,35 \cdot 10^6$ elektrostat. Einh. Wäre, wofür derzeit einige Gründe sprechen, n eher gleich $3,5 \cdot 10^{10}$, so würde $i = nze = 2,42 \cdot 10^6$ elektrostat. Einh. In analoger Weise wäre der Strom für $Ra + Ra\,Em + Ra\,A + Ra\,C$ für $n = 3,4 \cdot 10^{10}$ $i = ne\Sigma z = 3,4 \cdot 10^{10} \cdot 4,77 \cdot 10^{-10} (1,45 + 1,69 + 1,84 + 2,37), 10^5 = 11,9 \cdot 10^6$ elektrostat. Einh. und für $n = 3,5 \cdot 10^{10}$, $i =$

Die Angaben von β- oder γ-Strahlen in „Uraneinheiten" sind wegen der unvollständigen Absorption und wegen der Sekundärstrahlen ohne genaue Angabe von Form und Dimensionen der Meßgefäße bedeutungslos. Statt des Umweges, über die Messung des Sättigungsstromes einen Vergleich mit dem Uranstandard zu geben, erscheint es überhaupt meist zweckdienlicher, die Angabe der Wirkung unmittelbar in absoluten Stromeinheiten zu machen.

2. Thoriumeinheit.

Auch das Thorium wurde als Bezugssubstanz vorgeschlagen, besonders weil es ziemlich leicht in reinem Zustande beschafft werden kann. Da es aber von Ionium chemisch untrennbar ist und der Gehalt an seinen sehr langlebigen Folgeprodukten Mesothor und Radiothor stets genau festgestellt werden müßte, was mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden ist, erscheint diese Wahl im allgemeinen nicht praktisch. Nur für die Thor- (richtiger Radiothor-)Gehaltsbestimmungen von Materialien aus deren Emanationsentwicklung[5]) sind Thornormalpräparate sehr hohen Alters, die mit Mesoth-*RaTh* im Gleichgewicht stehen (bei ca. 20jährigen fehlen, wenn ursprünglich das Mesothor bei der Reinigung entfernt wurde, noch immer etwa 6 Proz.!), oder solche gut definierten Alters, bei denen der betreffende Gehalt sich berechnen läßt, unentbehrlich.

3. Radiumeinheiten.

Am besten definiert ist als Bezugssubstanz derzeit das Radium. Auf Grund der Beschlüsse der internationalen Radium-Standard-Kommission (Brüssel, Sept. 1910) hat Frau M. Curie ein Präparat aus reinstem wasserfreien Chlorid hergestellt (August 1911, 21,99 mg $RaCl_2$, eingeschmolzen in einem Glasröhrchen, Wandstärke 0,27 mm, Weite 1,45 mm, Länge 32 mm). Gleichzeitig waren im Institut für Radiumforschung in Wien durch O. Hönigschmid drei Standardpräparate hergestellt worden (10,11, 31,17, 40,43 mg reinstes wasserfreies $RaCl_2$ in Glasröhrchen der Wandstärke 0,27 mm, Weite 3,2 mm, Länge ca.

$12{,}27 \cdot 10^6$ elektrostat. Einh. Das entspräche $8{,}7 \cdot 10^6$ bzw. $9 \cdot 10^6$ Uraneinheiten. Da diese Stromwerte für *Ra* volle Sättigung annehmen, ist die Relationierung auf die Uraneinheiten so weit ungenau, als der Korrektur des gemessenen Stromwertes für Uran (vgl. oben) auf volle Sättigungsströme entspricht.

) Womit ältere Angaben, vgl. dieses Jahrb. **6, 390, 1909, modernisiert seien.

30 mm); alle diese Präparate stammten aus St. Joachimstaler Pechblende, waren daher praktisch frei von Mesothor, das *RaD—RaG* war in sämtlichen Proben im Juni—Juli 1911 entfernt worden und sie hatten sich bei der kommissionellen Vergleichung als gleichwertig erwiesen. Die genannte Kommission hat im März 1912 das Curiesche Präparat als offiziellen Standard übernommen und die kais. Akademie der Wissenschaften in Wien ersucht, das Präparat von 31,17 mg $RaCl_2$ als internationalen Ersatzstandard aufzubewahren, welchem Wunsche entsprochen wurde[6]).

Einwendungen gegen die Reinheit der Standardpräparate, die von R. W. Gray und Sir W. Ramsay, sowie von W. Marckwald erhoben wurden, sind durch die sorgfältigen Untersuchungen O. Hönigschmids widerlegt worden[7]).

Diese Etalons sind definiert durch das Atomgewicht des *Ra* (225,97) (*Cl* 35,457; *Br* 79,916)*); und durch die Wärmeentwicklung (frei von *Po*, Anfang 1912) von 132,2 g/cal für das Radiumelement bei Absorption aller α- und β-Strahlen und etwa 18 Proz. der γ-Strahlen, was extrapoliert für Absorption aller Strahlen 137 g/cal liefern würde (St. Meyer und V. F. Heß). (E. Rutherford und H. Robinson berechnen aus ihren Versuchen 135 g/cal.)[8])

Sie verlieren durch Zerfall des *Ra* jährlich rund 0,4 Promille. Ihre Wärmeentwicklung steigt infolge Nachbildung von *RaD—RaE—RaF—RaG* in den ersten Jahren jährlich um rund 1 Proz.

Bei der Zusammenkunft der Radium-Standard-Kommission in Paris, März 1912, war beschlossen worden, jedem Staate, dessen Regierung offiziell darum ansucht, einen „sekundären Radiumetalon" zu beschaffen. Das Wiener Institut für Radiumforschung hat die Herstellung dieser Präparate nach dem Muster der Wiener Standards übernommen; die γ-Eichungen sollten unabhängig in Wien und Paris vorgenommen werden und es war eine Genauigkeit von 0,5 Proz. zu gewährleisten.

Bisher wurden 7 solcher Etalons hergestellt, gemäß umstehender Tabelle. (Unter „Frankreich" ist das Ersatzpräparat für M. Curies Standard angeführt.)

Diese Standardpräparate dienen wesentlich zur Eichung anderer Radiumpräparate nach den Methoden der γ-Strahlenvergleichung[9]).

Besteht die Aufgabe, γ-strahlende Produkte anderer radioaktiver

*) Sonach

1 g $RaCl_2$	$\sim$ 0,7612 g *Ra*	1 g *Ra*	$\sim$ 1,3138 g $RaCl_2$
„ $RaBr_2$	$\sim$ 0,5857 „ „	„ „	$\sim$ 1,7073 „ $RaBr_2$
„ $RaBr_2 + 2H_2O$	$\sim$ 0,5357 „ „	„ „	$\sim$ 1,8666 „ $RaBr_2 + 2H_2O$.

Land	eingeschmolzen am	Wiener Messung	Pariser Messung	Gewähltes Mittel
		Milligramm $Ra\,Cl_2$		
Frankreich	4. Okt. 1912	22,47	22,42	22,45
Deutsches Reich . .	„	19,73	19,74	19,73
England	„	21,10	21,16	21,13
Vereinigte Staaten von Amerika . . .	1. Juli 1913	20,29	20,28	20,28
Schweden	„	9,74	9,71	9,73
Japan.	„	9,80	9,80	9,80
Portugal	„	9,07	9,11	9,09

Familien zu eichen, so muß der Verschiedenheit des Absorptionskoeffizienten für die einzelnen γ-strahlenden Stoffe Rechnung getragen werden. Eingehendere Studien sind diesbezüglich für die Mesothorpräparate vorgenommen worden.

γ-Eichungen von Mesothorpräparaten in Radiumeinheiten.

Es handelt sich um die Vergleichung von γ-Strahlen verschiedener Provenienz, wenn man die Angaben des „γ-Äquivalentes“ von „Mesothor“ in Beziehung zu Radium (RaC) machen will*), und wegen des verschiedenen Durchdringungsvermögens der fraglichen γ-Strahlen hängt das Resultat ab: erstens von dem relativen Betrag, den die 2 γ-Typen des Mesothor II und des ThD liefern — also von dem Alter des „Mesothor“ —, zweitens auch von der Art, in der die Strahlen zur Absorption gelangen. In letzterer Hinsicht können zwei Hauptfälle unterschieden werden.

1. Fall. Das Präparat ist von dem absorbierenden Material allseitig gleichartig umschlossen.

Befindet es sich im Zentrum einer Hohlkugel der Wandstärke a und in einiger Entfernung davon die Ionisationskammer der Wandstärke b, so lassen sich die Verhältnisse unter der Voraussetzung berechnen, daß die in die Kammer gelangende Strahlung jeweils $e^{-\mu_1 a}$ und $e^{-\mu_2 b}$ proportional ist, wenn die einzelnen Absorptionskoeffizienten μ

*) Unter „1 mg Mesothor“ versteht man derzeit im Handel in kurzer aber unpräziser Weise „soviel Mesothor, als seiner γ-Strahlung nach äquivalent ist, 1 mg Radium $+ \ldots + RaC$“. Korrekter und erstrebenswerter wäre die Bezeichnung „Mesothor im γ-Äquivalent von n mg Radiumelement“. Ganz irreführend ist die leider auch vorkommende Bezeichnung von „1 mg Mesothor“, als dem γ-Äquivalent zu 1 mg $RaBr_2 + 2\,H_2O$.

bekannt sind und wenn nicht in der Umgebung erzeugte sekundäre Strahlung (von Wänden, Tischplatten usw.) ins Spiel tritt.[10])

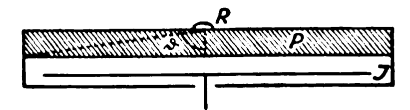
Nach E. Rutherford und H. Richardson[11]) ist

		Ra C	*Mesoth II*	*Th D*
	für *Al* μ =	0,115 $^1/_{cm}$	0,116	0,096
nach F. Soddy und A. S. Russell[12])	für *Al*	0,111	0,119	0,092
	für *Pb*	0,50	0,62	0,462.

O. Hahn[13]) hat nach einer derartigen Anordnung gemessen, indem er das Präparat zwar nicht in Hohlkugeln, aber in — in erster Annäherung sie ersetzende — konzentrische Hohlzylinder aus Blei brachte und als Ionisationskammer eine solche von 3,3 mm Bleiwandstärke verwendete. Auf Grund seiner Befunde bis zu Dicken von 45 mm *Pb* gab er Tabellen an, welche die verschiedenartige Absorption der γ-Strahlen von *RaC*, Radiothor, neuem radiumfreien Mesothor, sowie von neuem und zwei Jahre altem radiumhaltigen Mesothor kennzeichnet. Ein in gleicher Weise durchgeführtes Verfahren würde wenigstens in erster Annäherung im Vergleiche mit den dort gegebenen Daten eine Eichung sowie auch eine Diagnose auf Alter und Radiumgehalt eines vorgelegten Mesothorpräparates ermöglichen.

Die Meßresultate O. Hahns ergeben aber weder für Radium (*RaC*) noch für Radiothor (*ThD*) einheitliche Absorptionskoeffizienten; für ersteres ist μ anfangs = 0,61, später 0,49; letzteres im Anfange 0,58, später 0,43. Daraus darf geschlossen werden, daß, abgesehen von kleinen Korrekturen, welche die Zylinderform statt der Kugelform bedingt, auch bei dieser Anordnung äußere sekundäre Strahlen eine Rolle spielten.

2. Fall. Das Präparat liegt einseitig abgeschirmt vor einer großen kreisrunden Platte.



R = Präparat, *P* = absorbierende Platte, *J* = Ionisationskammer.

Befindet sich die radioaktive Substanz unmittelbar an der schirmenden Wand, so kann von sekundären Strahlen aus der weiteren Umgebung abgesehen werden. In diesem Falle erfolgt die Absorption der einzelnen γ-Typen nach der Formel[14]):

$$I_d = I_0 \frac{f(\mu d) - \cos\vartheta\ f(\mu d \sec\vartheta)}{1 - \cos\vartheta}, \text{ worin } f(x) = e^{-x} + x\int_{\infty}^{x} \frac{e^{-x}}{x}\,dx.$$

I_d ist die Stromstärke nach Passieren der Strahlen durch die Schichtdicke d der absorbierenden Wand; ϑ der Winkel aus umstehender Figur.

k sei das Verhältnis der $f(\mu d)$ für *ThD* und *Mesoth II.* Zur Relationierung auf die γ-Strahlung des Radium (*RaC*) ist der Stromwert des Mesothorpräparates $I = \lambda_M M + k\lambda_{Rt} Rt$, in welchem die für die Wirkungen von Mesothor II und *ThD* maßgebenden Mengen und Zerfallskonstanten von Mesothor I und Radiothor, mit denen die ersteren stets im Gleichgewicht angesehen werden dürfen, enthalten sind, mit dem Verhältnis der Werte von $f(\mu d)$ von Mesothor und *RaC* (k') zu multiplizieren.

Neuere Messungen [15]) zeigten, daß eine Übereinstimmung mit obiger Formel nicht erzielt wird, wenn die gewöhnlich benutzten Werte von μ (vgl. oben) zugrunde gelegt werden, daß man jedoch hinreichende Übereinstimmung erhält, wenn man wählt:

	Radiothor (*ThD*)	Radium (*RaC*)	Mesothor II
in Blei	$\mu = 0{,}58$ 1/cm	$\mu = 0{,}64$ 1/cm	$\mu = 0{,}75$ 1/cm
in Zink	$\mu = 0{,}37$	$\mu = 0{,}39$	$\mu = 0{,}40$.

Für die Verhältnisse k und k' ergibt sich bei Bleiplatten der Dicke d:

$d =$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0 cm
$k =$	1,00	1,17	$1{,}32_5$	1,46	1,62	1,79	1,96	$2{,}33_5$	2,70
$k' =$	1,00	0,91	$0{,}84_3$	$0{,}79_5$	0,74	0,69	$0{,}65_1$	$0{,}57_9$	$0{,}52_5$

Die Annahme, daß für $d = 0$ die Wirkung der einzelnen γ-Strahler einander gleichgesetzt, d. h. $k = k' = 1$ gewählt wird, entbehrt jedoch der Begründung. Allem Anscheine nach ist der Ansatz berechtigter, die Wirkungen der einzelnen γ-Strahler proportional $1/\mu$ anzunehmen, was sich deuten ließe, wenn es wesentlich auf die Wirkung weicher Sekundärstrahlen ankommt. Man erhält dann statt der Werte k und k' Größen

$$k_1 = k\,\mu_{Mes}/\mu_{ThD} = \frac{0{,}75}{0{,}58}\,k \qquad k'_1 = k'\,\mu_{RaC}/\mu_{Mes} = \frac{0{,}64}{0{,}75}\,k'$$

und zwar für

$d =$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
$k_1 =$	1,293	1,513	1,713	1,901	2,095	2,321	2,534	3,019	3,491
$k'_1 =$	0,8533	0,7765	0,7193	0,6741	0,6310	0,5888	0,5555	0,4941	0,4480.

Ohne zurzeit auf eine Diskussion darüber einzugehen, warum sich

hier andere Werte der Absorptionskoeffizienten ergaben, als bei der Meßmethode des Falles 1 und anderen, läßt sich jedenfalls sagen, daß innerhalb weiter Grenzen bei Anwendung der hier gefundenen Werte der μ und Einsetzung in obige Formel sich bei der Anordnung des großen Plattenkondensators befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung gewinnen läßt, und es können daher diese Werte der Absorptionskoeffizienten als Grundlage weiterer Berechnungen dienen. Setzt man für die Zerfallskonstanten des Mesothor I und des Radiothor die Werte $\lambda_M = 0{,}126_5$ 1/Jahre und $\lambda_{Rt} = 0{,}346_6$ 1/Jahre ein und wählt man für $t = 0$ (radiothorfreies Mesothor) $\lambda_M M = 1{,}000$, so ergibt sich nachstehende Tabelle (S. 446).

Die Tabelle zeigt die systematischen Veränderungen der „γ-Äquivalente" des Mesothor, bezogen auf Radium, sowohl mit Änderung des Alters als mit Änderung der Dicke der absorbierenden Schicht. Man erkennt daraus, daß bei jungen Präparaten das „Mesothor" gegenüber Radium, besonders wenn dickere Bleiplatten verwendet werden, unterschätzt, dann mit steigendem Alter überschätzt, hernach wieder unterschätzt wird; man sieht weiter, wie die anfangs große Abhängigkeit von der Plattendicke mit steigendem Alter abnimmt und schließlich ihr Vorzeichen wechselt.

Radiumgehalt der Mesothorpräparate verflacht naturgemäß den Gang. (Wenn beispielsweise der Bruchteil der γ-Strahlung, der dem Radium zuzuschreiben ist, ca. 25 Proz. ausmacht, so sind dementsprechend nur drei Viertel der Abweichungen von der Einheit in obiger Tabelle zu erwarten.) Die Tabelle hätte eine Korrektur zu erfahren, wenn die Zerfallskonstanten von Mesothor oder Radiothor eine solche erleiden sollten.

Jedenfalls findet sich in dieser Art ein gangbarer Weg für durch die Radiumstandards definierte Mesothoreichungen.*)

---

*) Es sei hier auf verschiedene Ansätze hingewiesen, die gemacht wurden, um die Gewichtsmenge Mesothors zu finden, die z. B. zu 1 mg *Ra* „äquivalent" wäre. Hierbei mußte zunächst die Voraussetzung gelten, daß die Produkte aus Zerfallskonstante und vorhandener Gleichgewichtsmenge nicht nur in der eigenen Zerfallsreihe konstant seien, sondern hinlänglich angenähert auch für die Produkte der Uran-Radiumreihe, gleich denen der Thoriumfamilie. Weiter hat man zwischen dem „α-Strahlenäquivalent" und dem „γ-Strahlenäquivalent" zu unterscheiden. Im ersteren Falle ergibt sich, daß die α-strahlenden Zerfallsprodukte (*Ra Th*, *Th X*, *Th Em*, *Th A*, *Th C* + *Th C*$_2$) sich zu den α-Strahlern *Ra*, *Ra Em*, *Ra A*, *Ra C* bezüglich ihrer Ionisationen in Summa wie 9,37 : 7,35 = 1,324 verhalten. Die mittleren Lebensdauern liefern die Relation 2500/7,9 = 316,5, und aus dem Produkt

γ-Bewertung von radiumfreien Mesothorpräparaten verschiedenen Alters bei Absorption in Bleiplatten verschiedener Dicke in Relation zu Radium, wenn $k_1 = k \cdot \mu_{Mesoth} / \mu_{ThD}$ und $k_1' = k' \cdot \mu_{RaC} / \mu_{Mesoth}$.

Alter in Jahren	0	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	8,0	10,0
	γ-Strahlenwirkung									
d (cm Pb)	$I = \lambda_M M + k_1 \lambda_{Rt} Rt = 1{,}000$	$I=0{,}938 + 0{,}154\,k_1$	$I=0{,}881 + 0{,}277\,k_1$	$I=0{,}775 + 0{,}434\,k_1$	$I=0{,}684 + 0{,}522\,k_1$	$I=0{,}602 + 0{,}555\,k_1$	$I=0{,}530 + 0{,}558\,k_1$	$I=0{,}468 + 0{,}541\,k_1$	$I=0{,}363 + 0{,}476\,k_1$	$I=0{,}282 + 0{,}396\,k_1$
	$k_1'I$	$k_1'I$	$k_1'I$	$k_1'I$	$k_1'I$	$k_1'I$	$k_1'I$	$k_1'I$	$k_1'I$	$k_1'I$
0	0,853	0,970	1,057	1,140	1,160	1,126	1,067	0,997	0,835	0,678
0,5	0,777	0,909	1,009	1,112	1,145	1,120	1,067	0,994	0,841	0,684
1,0	0,719	0,865	0,975	1,092	1,135	1,117	1,069	1,003	0,847	0,691
1,5	0,674	0,830	0,949	1,079	1,130	1,117	1,072	1,008	0,855	0,698
2,0	0,631	0,796	0,922	1,063	1,122	1,114	1,072	1,010	0,858	0,702
2,5	0,589	0,762	0,897	1,049	1,116	1,113	1,075	1,015	0,864	0,707
3,0	0,556	0,738	0,879	1,042	1,115	1,115	1,080	1,022	0,872	0,714
4,0	0,494	0,693	0,848	1,030	1,117	1,126	1,094	1,038	0,889	0,730
5,0	0,448	0,661	0,828	1,026	1,123	1,138	1,110	1,056	0,907	0,745

4. Emanationseinheiten.

Die Verwendung der Thoriumemanation für Gehaltsbestimmungen in Strömungsmethoden wurde bereits S. 440 erwähnt. Für Aktiniumbestimmungen verwendet man in ähnlicher Weise die aus einer bestimmten Menge Uranpecherzes sich entwickelnde *AcEm*-Menge, nachdem man die Uranpecherzlösung durch Ausquirlen oder Auskochen von Radiumemanation befreit hat. Natürlich soll das Uranerz frei von Thor sein, um Störungen aus der Thoremanation zu vermeiden.

Eine spezielle Einführung von Einheiten wurde nur für die Radiumemanation als Bedürfnis empfunden.

Man könnte auch für dieses Gas die Gewichtsmenge — mit Rücksicht auf den relativ raschen Zerfall unter Angabe der Zeit — wählen. Nimmt man als Zerfallskonstante des *Ra*[16]) $\lambda_{Ra} = 1{,}26 \cdot 10^{-11}\ ^1/_{sec}$ für die der *Ra Em* $\lambda_{Em} = 2{,}07 \cdot 10^{-6}\ ^1/_{sec}$ an, so stehen mit 1 g *Ra*-Element $\frac{\lambda_{Ra}}{\lambda_{Em}} \cdot \frac{222}{226} = 5{,}98 \cdot 10^{-6}$ g oder bei 0^0 und Normalbarometerstand 0,604 mm³ Emanation im Gleichgewicht. Diese Angabe ist aber unsicher im selben Maße wie die Zerfallskonstante des *Ra*. Empfehlenswerter ist es daher, ein „Radiumäquivalent" von Emanation anzugeben, d. h. diejenige Menge von Radium, die das gedachte Quantum Emanation entgegen ihrem spontanen Zerfall nach sehr langer Zeit anzuhäufen und dauernd zu unterhalten vermag.

Nach einem Beschlusse des II. internationalen Kongresses für Radiologie in Brüssel 1910 nennt man „ein Curie" diejenige Emana-

---

dieser beiden Verhältnisse ergäbe sich eine Gewichtsrelation 1:419, d. h. für die gleiche α-Wirkung wäre gewichtsmäßig 419 mal soviel Radium nötig als Mesothor. Diese Einschätzung ist aber von der oben erwähnten Voraussetzung abhängig. (Wird pro 1 g Substanz für $\lambda_U U = n_U = 1{,}12 \cdot 10^4$ und $\lambda_{Th} Th = n_{Th} = 4{,}5 \cdot 10^3$ gewählt und das Atomgewichtsverhältnis $\frac{226}{232}$ berücksichtigt, so berechnet man aus $\lambda_U = 4{,}1 \cdot 10^{-18}\ ^1/_{sec}$ unter dieser Voraussetzung $\lambda_{Th} = 1{,}8 \cdot 10^{-18}\ ^1/_{sec}$. Die zurzeit anderweitig bestimmten Werte liegen für λ_{Th} zwischen $1{,}2 \cdot 10^{-18}$ und $1{,}7 \cdot 10^{-18}\ ^1/_{sec}$.)

Noch viel schwieriger ist die Schätzung aus dem γ-Äquivalent, da dem einen γ-Strahler *Ra C* die zwei γ-Strahler des Mesothor II und *Th D* gegenüberstehen; wären alle drei γ-Strahlenarten gleichwertig, so könnte eventuell aus der Beziehung der Lebensdauern der Wert $2 \times 2500/7{,}9 =$ ca. 630 herangezogen werden; tatsächlich aber wird nach dem Gesagten dieses Verhältnis je nach Alter und je nach der Versuchsanordnung schwanken, und die vielfach zu findende Angabe, daß für „die gleiche Wirkung" etwa 300 mal soviel Gewicht an Radium als an Mesothor erforderlich sei, entbehrt jeder Grundlage.

tionsmenge, die mit 1 g Radiumelement im Gleichgewicht steht (analog ein „Millicurie" für den tausendsten Teil usw.). Statt die Emanationsmenge als Einheit zu wählen, die mit 1 g *Ra* im Gleichgewicht steht, könnte man auch jene nehmen, die mit 1 g Uran in einem alten Erzstück im Gleichgewicht steht.[17] Setzt man das Verhältnis *Ra* : *U* darin mit $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ an, so würde diese Einheit eben gleich $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ Curie. Ein besonderer Vorteil wäre mit dieser Wahl aber nicht verknüpft, hingegen die Unsicherheit dadurch gesteigert, daß eine weitere Konstante (das Verhältnis *Ra* : *U*)*) enthalten ist.[16] Alle diese Einheiten fußen natürlich auf den sub 3 beschriebenen Radiumetalons.

Will man auf den Absolutwert des Stromes, den eine zu messende Emanationsmenge zu unterhalten vermag, nicht eingehen, so muß man sich in den Besitz von Normallösungen von Radium setzen, um die Wirkungen mit der aus diesen entwickelten Emanationsmenge vergleichen zu können. Die Beschaffung verläßlicher Normallösungen und deren Konstanterhaltung birgt jedoch große Schwierigkeiten.**)

Man kann aber die Menge der vorhandenen Emanation auch un-

---

*) Über Schwankungen dieses Verhältnisses, abgesehen vom Alter des Minerales insbesondere bei kleineren Proben, vgl. S. C. Lind und C. F. Whittemore, Journ. Am. Chem. Soc. **36**, 2066, 1914.

**) Man kann sich Normallösungen in relativ einfacher Weise herstellen, wenn man ein Stück gesunder alter Pechblende bekannten Urangehaltes quantitativ aufschließt, ein Verfahren, das von B. B. Boltwood, E. Rutherford, F. Soddy, B. Heimann u. W. Marckwald u. a. eingeschlagen wurde. Nach den letzten Angaben gehört dabei zu 1 g *U* $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ g *Ra*. Es wurden auch von verschiedenen Seiten Radiumnormallösungen ausgegeben, die aus (z. B. nach γ-Strahlenmethoden) geeichten Radiumsalzen hergestellt sind und etwa 10^{-7} bis 10^{-10} g *Ra* enthalten. Mißlich ist es jedoch bei allen „Normallösungen", daß man ihrer Konstanz insofern nicht sicher ist, als sich das *Ra* allmählich spurenweise in unlöslicher Form (wenig emanierend) an den Wänden oder sonstwie ausfallend abscheiden kann. Man trachtet dies zu vermeiden, indem man als Aufbewahrungsflaschen gut ausgedämpfte, mit Bariumsalzlösungen ausgekochte Hartglasgefäße wählt, die *Ra*-Lösungen mit viel Bariumzusatz versetzt und für Säureüberschuß sorgt. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln treten bei längerer Aufbewahrung immer wieder Unregelmäßigkeiten ein, so daß die Exaktheit der Lösung nur dadurch geprüft werden kann, daß pro 1 Curie der beobachtete und der theoretische Stromwert übereinstimmen. Demnach scheint es aber für genaue Messungen einfacher, statt den Umweg über die Normallösungen zu gehen, deren Richtigkeit jedesmal selbst erst aus dem von ihnen unterhaltenen Stromwert erwiesen werden muß, direkt den jeweiligen Emanationsgehalt durch den äquivalenten Stromwert darzustellen.

mittelbar durch den Sättigungsstrom messen, den sie, ohne Zerfallsprodukte in Luft, zu unterhalten vermag und der an sich in genügend großen Meßgefäßen bestimmt, ein absolutes, von Temperatur und Druck unabhängiges Maß der Emanation ist. Dieses Verfahren wurde 1904 eingeführt und ist seither besonders in Deutschland und Österreich verbreitet.[18])

Speziell nennt man eine „Mache-Einheit" diejenige Emanationsmenge, die, allein (ohne ihre Zerfallsprodukte), bei vollständiger Ausnutzung ihrer Strahlung einen Sättigungsstrom von einem Tausendstel der elektrostatischen Einheit zu unterhalten vermag.

Man sollte diese Einheit aber — so wie sie zuerst, ehe sie einen Namen hatte, von H. Mache gebraucht wurde — nur als Konzentrationseinheit[19]) verwenden, d. h. stets auf ein Liter beziehen und hauptsächlich dort benutzen, wo es sich um einen akzessorischen Emanationsgehalt handelt, wie in Quellwässern oder Quellgasen, in der Luft von Emanatorien, Bädern u. dgl. Handelt es sich nicht um die Bezeichnung einer Konzentration, sondern um die Angabe einer beliebigen Menge, so ist für den durch sie unterhaltenen Strom neben den allgemeinen Stromeinheiten (elektrostatisch, elektromagnetisch oder praktisch) ein neuer Name überflüssig.*)

Der große Vorteil des Strommaßes für Emanationsmessungen,

---

*) Ph. Lenard[21]) wünscht, daß die „Mache-Einheit" aufgegeben werde. Nun ist die M.-E. leider unzweifelhaft sehr oft falsch angewendet worden, das sollte aber doch kein Grund sein, gegen ihre richtige Verwendung Stellung zu nehmen. Bei natürlichen Quellen, Emanatorien usw., kommt es gewiß wesentlich auf die Konzentrationsangabe an und hierfür ist die M.-E. auch allgemein eingebürgert. Die Annahme Ph. Lenards, daß eine Einigung über „korrigierte" und „nicht korrigierte" M.-E. fehle, ist vermutlich durch die zwar sehr umfangreiche, aber teilweise nicht sehr physikalische Literatur darüber veranlaßt. Man kann den durch die Emanation hervorgerufenen Strom nur entweder relativ für eine spezielle Apparatur messen, was minder empfehlenswert ist, da jedes Land und jedes Institut dann seine „Normalapparatur" einführen wird, oder aber sämtliche erforderlichen Korrekturen für die theoretische Ausnützung aller α-Partikel und damit den absoluten Sättigungsstromwert anbringen, wofür die Grundlagen tatsächlich geschaffen sind.[22]) Die richtig angewendete M.-E. bezieht sich natürlich auf letzteren Fall. Genau so („korrigiert" oder „nicht korrigiert = falsch") kann man ja auch nur den Wert der Emanation in „Curies" messen, wenn man, wie praktisch stets, auf Strommessungen basiert; dieser Einwand ist also kaum stichhaltig, da, wie oben erwähnt, auch Normallösungen nur durch ihren theoretisch verlangten Stromwert überprüft werden müssen.

welche Einheit man ihm immer zugrunde legen mag, besteht darin, daß es von den heiklen Normallösungen unabhängig ist und alle Angaben, die in diesem Maß gemacht werden, jederzeit mit dem jeweils genauesten Wert für das Stromäquivalent des „Curie" auf diese internationale Einheit zurückgeführt werden können.

Nach den neuesten Messungen vermag 1 Curie bei voller Ausnutzung der ionisierenden Wirkung seiner α-Strahlung einen Sättigungsstrom von $2{,}75 \cdot 10^6$ elektrostat. Einh.[20]) (0,92 Milliampere) zu unterhalten.*)

Diejenige Emanationsmenge, im Liter einer Quelle oder dgl., die 1 Mache-Einheit entspricht, beträgt danach $3{,}64 \cdot 10^{-10}$ Curie.

Ein anderes Radiumäquivalent (eigentlich durch die Einführung des „Curie" überflüssig geworden, aber zuweilen verwendet), ist die „Milligrammsekunde" = der von 1 mg Radium pro Sekunde entwickelten Emanationsmenge (analog Milligramminute usw.). Diese Einheit ist definiert durch die Gleichung $Q = q\tau$; darin bedeutet q die gesuchte Einheit, wenn Q gleich 1 Millicurie gesetzt wird und man die mittlere Lebensdauer der *Ra-Em* in Sekunden rechnet. Nimmt man $\tau = 4{,}8 \cdot 10^5$ sec an und setzt man den Stromwert von 1 Millicurie gleich 2750 elektrostat. Einh., so ist das Stromäquivalent von einer „Milligrammsekunde" Radiumemanation gleich $5{,}73 \cdot 10^{-3}$ elektrostat. Einh. ($1{,}91 \cdot 10^{-12}$ Amp.). (Diejenige Emanationsmenge in einem Liter einer Quelle, die einer Milligrammsekunde *Ra* entspricht, liefert demnach 5,73 Mache-Einheiten.)

*) Der zugehörige Strom läßt sich unmittelbar berechnen, wenn man die S. 439/440 angegebenen Daten für die Berechnung des Stromwertes aus den α-Partikeln von 1 g *Ra* zugrunde legt und das Verhältnis der von einem α-Partikel *Ra Em* und einem solchen von *Ra* erzeugten Ionen berücksichtigt. Dieses ist $1{,}69/1{,}45 = 1{,}166$. Für $n = 3{,}4 \cdot 10^{10}$ wird also der 1 Curie zugehörige Strom $2{,}35 \cdot 10^6 \times 1{,}166 = 2{,}74 \cdot 10^6$ elektrostat. Einh. und für $n = 3{,}5 \cdot 10^{10}$ würde er $2{,}82 \cdot 10^6$ elektrostat. Einh.

Wien, September 1914.

(Eingegangen 5. Oktober 1914.)

Über die chemischen Reaktionen der Radioelemente.

Von **Fritz Paneth.**

Einleitung.

Bekanntlich sind von den 33 Radioelementen, die seit Beginn der Radiumforschung bis zum heutigen Tag entdeckt wurden, nur fünf im chemischen Sinne neu; nur Radium, Polonium, Aktinium, Brevium [1]) und Radiumemanation (und die Isotopen dieser Elemente) nehmen bisher unbesetzte Stellen im periodischen System ein, nur bei ihnen sind neue chemische Eigenschaften und ein neues Spektrum zu erwarten. Die chemische Natur der andern läßt sich vollständig mitteilen durch Angabe der schon früher bekannten Elemente, mit denen sie den gleichen Platz im periodischen System innehaben. Wenn es sich trotzdem empfiehlt, nicht nur bei Besprechung der Erscheinungen der Radioaktivität sondern auch bei Erörterung des chemischen Verhaltens die Radioelemente gemeinsam als Gruppe zu betrachten, so liegt ein für die Praxis wichtiger Grund darin, daß ihre Kurzlebigkeit und verschwindend geringe Menge die Anwendung der gewöhnlichen analytisch-chemischen Operationen meist unmöglich macht. Die erst vor zwei Jahren gewonnene Erkenntnis der Isotopie der meisten radioaktiven mit schon bekannten Elementen und die sichere Einordnung der übrigen in bestimmte Plätze des periodischen Systems [2]) hat bezeichnenderweise die früher für ihre Darstellung erprobten empirischen Regeln nicht überflüssig gemacht; denn wir finden z. B. in keinem Lehrbuch der Chemie angegeben, daß Eintauchen eines Nickelblechs die praktischste Methode bildet, sehr geringe Mengen von Wismut aus einer Lösung zu gewinnen, oder daß man unwägbare Mengen Thorium, die Uran beigemengt sind, von diesem leicht durch Bariumsulfat-Fällungen trennen kann, zwei Verfahren, die für die Darstellung der *C*-Produkte, bzw. des Uran *X* von Wichtigkeit sind. Wohl ist es, seitdem die chemische Natur der Radioelemente bekannt ist, möglich gewesen, manche dieser Verfahren durch Überlegungen zu verbessern, sie einfacher oder wirksamer zu gestalten und auch neue zu finden; doch liegt hier eine große Schwierigkeit darin, daß wir auch über das Verhalten bekannter Elemente in so großen Verdünnungen wenig wissen und darum ist der umgekehrte Vorteil viel größer: Die Radioelemente bieten wegen ihrer leichten Nachweisbarkeit durch

physikalische Meßmethoden ein vorzügliches Hilfsmittel, chemische Reaktionen in extremen Verdünnungen zu studieren. Ihr Verhalten läßt die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten, denen minimale Stoffmengen folgen, erkennen und aus diesem theoretischen Grunde rechtfertigt sich auch ihre gesonderte Behandlung.

In vorliegendem Bericht sollen die chemischen Reaktionen der Radioelemente unter diesem Gesichtspunkt besprochen werden; es wird keine Vollständigkeit in der Aufzählung der mit den einzelnen Elementen ausgeführten chemischen Untersuchungen angestrebt, sondern diese nur insoweit erwähnt, als sie für die Theorie ihres Verhaltens von Wichtigkeit sind[3]). Dabei wollen wir uns nicht an die chronologische Reihenfolge der Arbeiten halten, sondern eine dem heutigen Stand unserer Kenntnisse entsprechende systematische Einteilung zugrunde legen. Im zweiten Teil des Berichts sollen dann die theoretischen Folgerungen besprochen werden.

I. Teil. Experimentelle Ergebnisse.

Es erscheint zweckmäßig, bei den chemischen Reaktionen der Radioelemente drei prinzipiell verschiedene Fälle zu unterscheiden:

1. Das reine Radioelement ist in wägbarer Menge vorhanden.
2. Das Radioelement ist nur in unwägbarer, ein mit ihm isotopes in wägbarer Menge vorhanden.
3. Weder das Radioelement noch ein mit ihm isotopes ist in wägbarer Menge vorhanden.

Wir wollen diese drei Fälle bei allen Reaktionen der Radioelemente, den Fällungen, elektrochemischen Abscheidungen, Adsorptionen und Destillationen getrennt betrachten.

1. Das reine Radioelement ist in wägbarer Menge vorhanden.

Von den gegenwärtig nachgewiesenen radioaktiven Elementen sind nur 9 so beständig, daß man hoffen kann sie in wägbaren Mengen zu gewinnen; es sind dies neben den schon lange bekannten Thorium und Uran (nach ihren vermutlichen Lebensdauern geordnet) Ionium, Radium, Aktinium, Radium *D*, Mesothorium *I*, Radiothorium und Polonium. Bei Radiumemanation ist es trotz der kurzen Lebensdauer von vier Tagen wegen ihrer besonders leichten Abtrennbarkeit möglich gewesen, sie in reinem Zustand zu gewinnen und zu studieren; als inertem Gase fehlt ihr aber jeder chemische Charakter, so daß wir sie in dem vorliegenden Bericht nicht zu berücksichtigen haben.

Die Fällungsreaktionen von Thor und Uran bieten keine Besonder-

heit, der geringe Bruchteil der zerfallenden Atome stört in keiner Weise die chemischen Reaktionen der beständigen; ihre Eigenschaften wurden festgestellt, ohne daß irgendwelche auffallende Erscheinungen die Chemiker auf den Unterschied zwischen diesen, radioaktiven, Elementen und den inaktiven hätten schließen lassen können.

Von den neu entdeckten Radioelementen ist zuerst beim Radium eine Reindarstellung gelungen. Trotz seiner starken Aktivität kommt bei allen Fällungsreaktionen sein Charakter als Erdalkalimetall klar zum Vorschein; infolge seiner Eigenstrahlung sind allerdings seine Halogensalze, namentlich das Bromid und Jodid, recht unbeständig und bei sehr genauen Bestimmungen muß auch die erhöhte Temperatur berücksichtigt werden[4]). Doch darf diese Unbeständigkeit nicht mit der viel geringeren chemischen Zersetzlichkeit der Salze verwechselt werden. Es handelt sich hier um eine Wirkung der Strahlen, die die zerfallenden Atome des Radiums aussenden; die zerfallenden sind aber nicht mehr Radium, kommen also bei einer Beurteilung der Eigenschaften des Radiums nicht mehr in Betracht und für die (in dem beobachteten Zeitabschnitt) beständigen Atome rührt die Strahlung gerade so von einem fremden Körper her, als ob sie z. B. von außen durch irgendein physikalisches Agens (Röntgenröhre, irgendein anderes radioaktives Element) ausgeübt würde. Wir können darum behaupten, daß die chemischen Eigenschaften des Radiums genau denen eines höheren Homologen des Bariums entsprechen; sie bieten, obwohl hier ein auch im chemischen Sinn neues Element vorliegt, kein besonderes Interesse und dies ist auch der Grund, warum bisher nur wenige seiner Salze dargestellt wurden.

Wesentlich interessanter wäre wahrscheinlich ein Studium des Poloniums nach den gewöhnlichen chemischen Verfahren, da sich die Eigenschaften dieses Elements aus seiner Stellung im periodischen System viel weniger sicher voraussagen lassen; es ist aber sehr wahrscheinlich, daß die hohe Aktivität des Poloniums solche Untersuchungen unmöglich machen wird, selbst wenn einmal genügend große Mengen zur Verfügung stehen werden. Auch bei Aktinium ist eine Reindarstellung noch nicht ausgeführt worden, hier aber wegen der relativ großen Lebensdauer und mangelnden Aktivität gewiß möglich; es steht chemisch den seltenen Erden nahe und dies erklärt wohl die dabei auftretenden Schwierigkeiten. Ionium ist stets, Mesothorium I und Radiothorium meist von Isotopen begleitet, wodurch die Isolierung unmöglich gemacht wird.

Das kurzlebigste Element, dessen Reindarstellung in sichtbarer Menge

bisher gelungen ist, ist das Radium D; sie war deshalb von besonderer Wichtigkeit, weil sie eine Kontrolle der Schlüsse gestattete, die man aus der Untrennbarkeit des Radium D von Blei auf seine chemische Gleichheit mit Blei gezogen hatte. R. Whytlaw-Gray[5]) führte mit einigen Tausendsteln mg Radium D, die er aus Emanation gesammelt hatte, eine mikrochemische Reaktion (Fällung mit Kupfer- und Kaliumnitrit) aus, die in der analytischen Chemie als Nachweis von Blei gilt; die Gleichartigkeit beider Niederschläge unter dem Mikroskop zeigte, daß Radium D auch in bleifreiem Zustand die Reaktionen des Bleis gibt. G. v. Hevesy und der Verfasser[6]) stellten elektrochemisch Radium D-Superoxyd in Mengen dar, die mit freiem Auge als gelber Beschlag auf den Platinelektroden wahrnehmbar waren und zeigten, daß sein Potential gegenüber einer Bleilösung sich ebenso mit dem Gehalt der Lösung an Bleiionen ändert, wie es bei einer Bleisuperoxydelektrode der Fall ist; damit war nicht nur die Gleichartigkeit, sondern die elektrochemische Vertretbarkeit von Blei und Radium D bewiesen.

Wir können also zusammenfassend sagen, daß die chemischen und elektrochemischen Reaktionen von Radioelementen in wägbaren Mengen gar keine Besonderheiten bieten; bei jenen Radioelementen, die mit inaktiven Elementen isotop sind, unterscheiden sie sich in nichts von den Reaktionen dieser Elemente; bei chemisch neuen Radioelementen entsprechen sie, soweit dies bisher untersucht werden konnte, dem Platz, den das Radioelement im periodischen System einnimmt. Störungen, die infolge der radioaktiven Erscheinungen bei den chemischen Operationen auftreten, können die Untersuchung erschweren oder unmöglich machen, haben aber prinzipiell nichts mit den chemischen Reaktionen der betreffenden Elemente zu tun.

2. Das Radioelement ist nur in unwägbarer, ein mit ihm isotopes in wägbarer Menge vorhanden.

Die Ergebnisse der sehr zahlreichen, auf diesem Gebiete ausgeführten Untersuchungen lassen sich in dem Satz zusammenfassen: das Mengenverhältnis isotoper Atome kann durch keine chemische Reaktion geändert werden. Bei allen Operationen, die mit dem isotopen Element vorgenommen werden, geht das Radioelement in dem ursprünglichen Konzentrationsverhältnis mit.

Nach vielen vergeblichen Bemühungen mußten sich die Chemiker dazu entschließen, diese Schranke ihrer analytischen Kunst anzuerkennen. Der außerordentliche Erfolg der Isolierung und Reindar-

stellung des Radiums aus vielen Tonnen von Pechblenderückständen hatte gezeigt, daß geringe Quantität den analytischen Methoden kein Hindernis entgegensetzt; umso unverständlicher mußte es erscheinen, daß es z. B. trotz Anwendung der kompliziertesten Methoden nicht gelingen wollte, eine Anreicherung des Radium D im Blei zu erzielen, was im Fall des Radium-Barium durch einfaches Umkristallisieren möglich war. Es wurden wohl verschiedene Verfahren publiziert, die angeblich langsam zum Ziel führen sollten, wie sich später ergab beruhten diese scheinbaren Erfolge aber stets auf Fehlern in der Meßmethodik.

Die prinzipielle Unmöglichkeit einer Anreicherung wurde zum erstenmal von Frederick Soddy[7]) auf Grund seiner Versuche mit Mesothorium I und Radium klar ausgesprochen; die „völlige Ähnlichkeit" und Untrennbarkeit der beiden Elemente hatte schon kurz vorher W. Marckwald[8]) festgestellt. Neben diesem Fall ist sehr eingehend und ohne jeden Erfolg der des Ionium-Thorium von Boltwood[9]), Keetman[10]) und Auer von Welsbach[11]) untersucht worden; besonders wichtig ist, daß auch die Sublimation der Acetylacetonate[10]) keine Verschiebung im Verhältnis Ionium zu Thorium bewirkte. Ferner veranlaßten die älteren widersprechenden Resultate auch bei Radium D und Blei eine neue Untersuchung[12]), bei der sehr verschiedene Methoden, Fällungen, Reaktionen mit vierwertigem Blei, Adsorptionen, Destillationen, Elektrolysen in Wasser und im Schmelzfluß, Diffusions- und Dialysierverfahren angewendet wurden, sämtlich ohne Erfolg; die Unwirksamkeit des umständlichen Tetraphenylblei-Verfahrens wurde von C. Staehling[13]) in einer eigenen Arbeit dargetan. Neben diesen drei Fällen, die als die am gründlichsten untersuchten gelten können, wurden noch mehrere von A. Fleck[14]) festgestellt; seine für die Erkenntnis der chemischen Natur der betreffenden Radioelemente ungemein wichtigen Untersuchungen sind allerdings nicht durchwegs so gründlich, daß sie von der Aussichtslosigkeit von Trennungsversuchen überzeugen könnten, wenn nicht die oben erwähnten, sehr eingehenden Experimente gezeigt hätten, daß Fälle von absoluter chemischer Untrennbarkeit tatsächlich existieren. Neben Fleck haben auch Fajans und Beer[15]) und W. Metzener[16]) die Isotopie einzelner Elementengruppen nachgewiesen. Einen originellen Weg, die gleichmäßige Verteilung von Radium B innerhalb von Blei zu prüfen, schlug M. Klemensiewicz[17]) ein, der eine Lösung von aktivem Bleinitrat mit Bleiamalgam schüttelte und das aus dem Amalgam zurückgewonnene Blei innerhalb der Versuchsgenauigkeit von $^1/_2$ Proz. ebenso aktiv fand, wie das aus

der Lösung gefällte. Von den vergeblichen Versuchen, die beiden in jedem Uranpräparat enthaltenen verschiedenen Radioelemente Uran I und Uran II zu trennen, seien besonders die von B. B. Boltwood[18]) und von F. Soddy[19]) hervorgehoben; da aber keines der beiden Elemente jemals ohne das andere erhalten wurde und man nur aus radioaktiven Betrachtungen auf ihre gesonderte Existenz schließen kann, besitzt die Vergeblichkeit dieser Trennungsversuche für solche, die mit den radioaktiven Schlüssen nicht vertraut sind, nur geringe überzeugende Kraft.

Daß isotope Elemente auch elektrochemisch nicht zu trennen sind, haben v. Hevesy und der Verfasser[20]) außer bei Radium D und Blei auch bei den Paaren Thorium B-Blei und Radium E-Wismut gezeigt: die sichtbare Abscheidung des isotopen Elements begann genau bei demselben Potential, bei dem infolge der Abscheidung des Radioelements die Elektrode aktiv wurde.

Die Adsorbierung von Radioelementen hängt, wie später noch besprochen werden wird, nahe mit ihren chemischen Reaktionen zusammen; darum sei an dieser Stelle auch die Adsorbierung eines Radioelements in Gegenwart wägbarer Mengen seines Isotopen besprochen. Die erste diesbezügliche Beobachtung stammt von A. Ritzel[21]), welcher fand, daß die Adsorbierung von Uran X durch Tierkohle vollständig unterbleibt, wenn der Lösung vorher Spuren eines Thoriumsalzes zugefügt werden; Soddy[22]) erklärte diese Erscheinung mit der Isotopie der beiden Elemente: die Adsorptionsfähigkeit ist nur gering und ganz die gleiche für Uran X und für Thorium; da Thorium in unendlich viel größerer Menge vorhanden ist, werden die adsorbierten Atome praktisch nur aus Thorium bestehen. Auch durch Adsorbierung kann das Mengenverhältnis der beiden Isotopen nicht verschoben werden.

3. Weder das Radioelement noch ein mit ihm isotopes ist in wägbarer Menge vorhanden.

Da es dem radiochemischen Arbeiten eigentümlich ist, daß der Erfolg aller Operationen erst nachträglich durch Aktivitätsmessungen kontrolliert wird und sich diese ebenso sicher mit sichtbaren wie mit unsichtbaren Mengen ausführen lassen, können auch die chemischen Reaktionen unwägbarer Stoffmengen studiert werden. In dieser Verbindung mit Aktivitätsmessungen wurden bereits fast alle gebräuchlichen chemischen Operationen auf unsichtbare Elemente angewendet; es wird am übersichtlichsten sein, wenn wir die einzelnen Verfahren getrennt besprechen.

a) Destillationen und Auflösungsversuche.

Einen einfachen Fall bildet die Destillation von Radium *A*, *B* und *C* bei Gegenwart verschiedener Gase. A. S. Russell[23]) fand, daß die Verflüchtigungstemperatur in Sauerstoff wesentlich höher liegt als in Wasserstoff; die nächstliegende Erklärung ist die, daß im ersteren Fall die schwerflüchtigen Oxyde, im letzteren die reinen Metalle vorliegen, ein Schluß, der mit den Angaben von H. Schrader[24]) über die Kondensation von Aktinium *B* und Aktinium *C* in verschiedenen Gasen gut übereinstimmt. Bei der Destillation von Polonium wurde die Beobachtung gemacht[25]), daß es sich besonders gern auf Platin und Palladium niederschlägt; entsprechend kann es von Platin schwerer durch Säuren heruntergelöst werden, als z. B. von Gold[26]). Einen solchen spezifischen Einfluß der Unterlage, der ja bei molekularen Schichten sehr begreiflich erscheint, fand z. B. Eva Ramstedt[27]) auch bei ihren Messungen über die Auflösungsgeschwindigkeit von *RaA*, *B* und *C*. Dieses interessante Gebiet ist jedoch noch zu wenig studiert, um allgemeinere Gesetzmäßigkeiten erkennen zu lassen.

b) Elektrochemische Untersuchungen.

Häufiger als im festen Zustand wurde das Verhalten unwägbarer Mengen von Radioelementen in Lösungen untersucht; natürlich sind hier die gewöhnlichen chemischen Operationen des Fällens und Filtrierens nicht ausführbar, wenn nicht fällbare Elemente vorher zugesetzt werden. Die reinen Lösungen eignen sich aber sehr gut zu elektrochemischen und — überraschenderweise — auch zu kolloidchemischen Untersuchungen.

Die systematische elektrochemische Untersuchung der Radioelemente wurde von G. v. Hevesy[28]) in Angriff genommen. Er beobachtete, daß das Verhältnis der abgeschiedenen Radium *B*- und Radium *C*-Mengen sich mit dem Potential ändert, und zwar in genau gleicher Weise, wie auch das von Thorium *B* und Thorium *C* bzw. Aktinium *B* und Aktinium *C*. Hiermit war ein Beweis dafür erbracht, daß die *B*- und *C*-Produkte der drei Zerfallsreihen nicht nur in ihren radioaktiven Eigenschaften, sondern auch elektrochemisch große Ähnlichkeit miteinander zeigen, was durch die spätere Entdeckung der Isotopie der *B*-Produkte mit Blei und der *C*-Produkte mit Wismut vollständig bestätigt wurde.

Elektrochemische Untersuchungen der Radioelemente sind durch die Entdeckung ihrer Isotopie mit bekannten Elementen natürlich nicht unnötig geworden, da man aus den Experimenten in gewöhnlicher

Konzentration nur sehr unsicher auf die Abscheidung so minimaler Substanzmengen schließen kann. Zunächst handelte es sich darum festzustellen, ob die Nernstsche Formel

$$\varepsilon = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{c}{C},$$

die die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von der Konzentration der Lösung ausdrückt, bis zu solchen Verdünnungen gültig ist. Dies scheint nun tatsächlich annähernd der Fall zu sein. v. Hevesy und der Verfasser[6]) fanden, daß man bei stetiger Änderung des Elektrodenpotentials eine sprunghafte Zunahme in den abgeschiedenen Mengen der Radioelemente findet und daß die dem Knickpunkt der Kurve entsprechende Zersetzungsspannung gut mit den Werten übereinstimmt, die man aus den Zersetzungsspannungen normaler Lösungen nach der Nernstschen Formel für die Zersetzungsspannnng der Radiolösungen berechnet.

Wenn einmal die Gültigkeit der Nernstschen Formel für einen so großen Konzentrationsbereich bewiesen ist, kann man mit ihrer Hilfe auch die unbekannte Zersetzungsspannung von Radioelementen in normaler Konzentration berechnen, sowie man den Knickpunkt bei extremer Verdünnung festgestellt hat. Dieser Versuch wurde beim Polonium ausgeführt[26]). Hier zeigte sich sowohl ein anodischer wie ein kathodischer Sprung; der anodische wurde durch die Bildung eines Poloniumsuperoxyds erklärt und für dieses ein Normalpotential von $\varepsilon_c = +0{,}89$ Volt berechnet, während die kathodische Abscheidung aus einer normalen Lösung bei $\varepsilon_c = +0{,}57$ beginnen dürfte, also einem Potential, das dem des Silbers sehr nahe liegt.

c) Kolloidchemische Untersuchungen.

Der Zusatz von Reagenzien zu so verdünnten Lösungen kann, wie oben bereits erwähnt, nicht zur Bildung filtrierbarer Niederschläge führen; trotzdem lassen sich in manchen Fällen Veränderungen der Lösungen feststellen, wenn man kolloidchemische Untersuchungsmethoden anwendet.

Läßt man „Radioblei" (das aus Pechblende gewonnene aktive Blei) durch Pergament dialysieren, so zeigt sich, daß in neutraler Lösung Radium E und Radium F größtenteils zurückgehalten werden, während das Radium D mit dem Blei nach außen geht. In Säuren gehen auch Radium E und Radium F durch das Pergament hindurch, während in ammoniakalischen Lösungen auch das mit dem Blei isotope Thorium B kolloid ist[29]). Daß manche Radioelemente tatsächlich die Eigenschaften

von Kolloiden zeigen, wurde gleichzeitig durch eine Untersuchung von Godlewski[30]) nachgewiesen, der alle für Kolloide charakteristischen Umladungserscheinungen (durch Zusatz von Säuren, Basen, mehrwertigen Salzen und Hydrosolen) auch bei Lösungen des aktiven Niederschlags von Radium feststellen konnte. Auch Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit[31])[32]) ließen erkennen, daß hier größere Partikeln als Ionen vorliegen; allerdings müssen die Radiokolloide, nach der immerhin sehr beträchtlichen Geschwindigkeit ihrer Diffusion zu schließen, den echten Lösungen näherstehen, als alle anderen bisher beobachteten Kolloide.

Hier interessiert uns am meisten der Zusammenhang des Kolloidwerdens mit der chemischen Natur der Radioelemente; es ergab sich, daß nur jene Radioelemente durch Zusatz von Ammoniak kolloid werden, die in wägbaren Mengen dadurch gefällt würden und daß nur jene schon in neutraler Lösung kolloid sind, die Neigung zu hydrolytischer Spaltung zeigen — also ein vollständiger Parallelismus zwischen der Fähigkeit in den kolloiden Zustand überzugehen und der Fällbarkeit der Hydroxyde[32]). Eine Möglichkeit, diese Regel zu deuten, wird im Zusammenhang mit den Adsorptionsversuchen besprochen werden.

d) Fällungen.

Von großer Bedeutung ist es zu wissen, ob ein Radioelement, bei der Bildung eines bestimmten Niederschlages in seiner Lösung, von diesem Niederschlag mitgerissen wird oder nicht, da man es dann in der Hand hat, durch Zusatz fremder Elemente[33]) und Wiederausfällung derselben die einzelnen Radioelemente voneinander zu trennen. Auf Grund eigener Versuche und älterer Beobachtungen stellten K. Fajans und P. Beer[34]) hierfür folgenden Satz auf: Ein Radioelement fällt mit einem Niederschlag eines gewöhnlichen Elementes dann aus, wenn dieses unter Bedingungen gefällt wird, unter welchen das betreffende Radioelement ausfallen würde, wenn es in wägbaren Quantitäten zugegen wäre. Sie fanden z. B., daß Radium *E* (ein Isotop des Wismuts) mit Bariumkarbonat ausfällt, nicht aber mit Bariumsulfat. Wenn Radium *E* in wägbarer Menge zugegen wäre, würde Zusatz von Karbonaten es fällen, Zusatz von Schwefelsäure oder Sulfaten aber nicht. Diese Regel, die fast ausnahmslos gilt, ermöglicht eine gute Orientierung in dem großen Gebiet der Fällungsreaktionen. Auf die Schwierigkeiten ihrer theoretischen Deutung wird im zweiten Teil eingegangen werden.

e) Adsorptionen.

Wir haben oben die Beobachtung von Ritzel erwähnt, daß die Adsorption von Uran X an Kohle durch Gegenwart des isotopen Thorium völlig verhindert wird. H. Freundlich, W. Neumann und H. Kaempfer[35]) stellten sich die Frage, ob diese Verhinderung nur durch Isotope erfolgt oder ob auch andere Stoffe dieselbe Wirkung hervorbringen könnten. Sie fanden das letztere bestätigt; Zirkon, ja sogar Benzoesäure hatten annähernd denselben Einfluß. Daraus folgt, daß, wenn auch Isotope stets eine Schwächung der Adsorption zur Folge haben müssen, dieser Satz nicht umkehrbar ist, aus der Schwächung nicht auf Isotopie der beiden Stoffe geschlossen werden darf.

Bei der Adsorption an Kohle scheint demnach keine einfache Beziehung zur chemischen Natur der dispersen Phase auffindbar zu sein[36]); wohl aber ist eine solche bei der Adsorption an schwerlöslichen Salzen und Oxyden vorhanden.

K. Horovitz und der Verfasser[37]) stellten auf Grund eines größeren Versuchsmaterials die Regel auf, daß ein Salz jene Radioelemente gut adsorbiert, deren analoge Verbindung in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist; unter analoger Verbindung verstehen sie die Verbindung des betreffenden Radioelementes mit dem elektronegativen Bestandteil des Adsorbens. Das heißt also z. B., daß Bariumsulfat Radium stark adsorbiert, weil Radiumsulfat schwer löslich ist, die Bleiisotopen gleichfalls stark, weil von Bleisulfat dasselbe gilt, die Wismutisotopen aber schwach, weil Wismutsulfat sich — in verdünnten Säuren — leicht löst. Das Bestehen dieser Regel ermöglicht es, die bei den Fällungs- und Kolloidversuchen beobachteten chemischen Gesetzmäßigkeiten auf Adsorptionserscheinungen zurückzuführen; hierüber sowohl, wie über einen Versuch die Adsorptionsregel selber zu erklären, wird im zweiten Teil berichtet.

2. Teil. Theorie des chemischen Verhaltens der Radioelemente.

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, in welcher Weise die zum Teil sehr überraschenden Ergebnisse der experimentellen Radiochemie ihre theoretische Deutung gefunden haben.

1. Das reine Radioelement ist in wägbarer Menge vorhanden.

Als ersten Fall behandelten wir den, daß das reine Radioelement in wägbarer Menge vorhanden ist; die Versuche ergaben hier, daß die chemischen Reaktionen gar keine für die Radioelemente charakteristischen Besonderheiten aufweisen.

Dieses Resultat ist nach der Theorie der Radioaktivität von Rutherford und Soddy und besonders nach den speziellen Vorstellungen über Atomstruktur, die Rutherford später entwickelt hat, vollständig zu erwarten; denn nach dieser Theorie gibt nur der während eines bestimmten Zeitabschnitts zerfallende Bruchteil der Atome zum Auftreten der verschiedenen radioaktiven Erscheinungen Anlaß, während sich die in dem betrachteten Zeitabschnitt nicht zerfallenden in gar keiner Beziehung von den Atomen eines nichtaktiven Elements unterscheiden. Radioaktivität ist eine permanente Eigenschaft eines Elements, nicht aber der Atome dieses Elements; die Atome werden plötzlich instabil und zerfallen unter Aussendung von α-Teilchen oder Elektronen. Während dieses außerordentlich rasch verlaufenden Vorgangs, während der Neugruppierung der Elektronen des Restatoms, kann man nicht gut von chemischen Eigenschaften sprechen; vor und nach der Explosion aber liegt der Unterschied zwischen einem radioaktiven und einem stabilen Atom nur im Bau des Kerns, während die Zahl und Anordnung der Ringelektronen, von denen die chemischen Eigenschaften abhängen, je nach der Stellung des betreffenden Elements im periodischen System verschieden sind, aber keine für die Radioelemente als Gruppe charakteristische Eigentümlichkeit zeigen. Da chemische Reaktionen eines Radioelements immer die Reaktionen der augenblicklich stabilen Atome dieses Elements sind, können wir daher bei Radioelementen keine auffallenden chemischen Erscheinungen erwarten. Daß die eventuellen Störungen durch die Strahlen der zerfallenden Atome wie die Wirkungen einer fremden Strahlenquelle angesehen werden müssen, haben wir schon im experimentellen Teil erwähnt.

2. Das Radioelement ist nur in unwägbarer, ein mit ihm isotopes in wägbarer Menge vorhanden.

Auch der zweite von uns erörterte Fall läßt sich auf Grundlage dieser Theorie völlig befriedigend erklären. Wir fanden, daß das Mengenverhältnis zweier isotoper Elemente durch keine chemische Reaktion geändert werden kann; diese von Soddy schon im Jahre 1911 ausgesprochene Ansicht fiel damals vollständig aus allen Erfahrungen der Chemie heraus und die Unmöglichkeit eine Deutung dafür zu geben, war wohl der Hauptgrund, warum sie nur so langsam Glauben fand. Umso erfreulicher ist es, daß die von Physikern, namentlich Rutherford[38]), van den Broek[39]), Bohr[40]) und Moseley[41]) auf Grund ganz anderer Experimente (Streuung der α-Teilchen beim Durch-

gang durch Materie, Röntgenspektren usw.) aufgestellte neue Atomtheorie auch eine überzeugende Erklärung für diese chemische Tatsache bildet, die man lange geneigt war, nur auf die Mangelhaftigkeit der chemischen Methoden zurückzuführen.

Die auffallendste Erscheinung bei der Untrennbarkeit der Isotopen war ihre Verschiedenheit im Atomgewicht, die den herkömmlichen Ansichten, die das Atomgewicht als fundamentale Eigenschaft der Elemente betrachteten, unüberwindliche Schwierigkeiten bereitete; in den neuen Atomtheorien hat nun das Atomgewicht seine dominierende Stelle verloren; die maßgebende Größe ist die Anzahl der positiven elektrischen Ladungseinheiten des Atomkerns, von welcher zunächst Zahl und Anordnung der den Kern umgebenden negativen Elektronen und in weiterer Folge auch die chemischen Eigenschaften abhängen. Die Kerne isotoper Atome haben nach dieser Auffassung gleiche elektrische Ladung, während ihre Masse und Stabilität verschieden sein kann; das heißt also, Isotope können sich trotz ihrer chemischen Gleichheit im Atomgewicht und den radioaktiven Eigenschaften unterscheiden.

Die theoretische Chemie hat sich nun die Frage vorzulegen, ob ein Gemisch von Isotopen chemisch als ein oder als zwei Stoffe betrachtet werden soll. Thermodynamisch sind Isotope jedenfalls streng verschieden und die Differenzen in der Masse werden bei manchen Vorgängen (z. B. Diffusion) auch praktisch zur Geltung kommen; auf die chemischen Eigenschaften aber haben diese Differenzen nur einen so geringen Einfluß, daß er experimentell nicht nachgewiesen werden konnte[42]); wir erinnern daran, daß die exaktesten Trennungsversuche auch nicht die Andeutung eines Erfolges ergaben. Und da v. Hevesy und der Verfasser zeigen konnten, daß auch bei einem elektrochemischen Vorgang, der für die Individualität eines Elements so charakteristisch ist, wie die Abhängigkeit der Zersetzungsspannung von der Ionenkonzentration dieses betreffenden Elements, Isotope einander vollständig vertreten können, machten sie den Vorschlag, statt der schleppenden Behandlung eines Isotopengemenges als Gemisch zweier Stoffe mit ununterscheidbar gleichen chemischen Eigenschaften, lieber den Begriff der chemischen Individualität, den neuen Entdeckungen entsprechend, etwas anders zu definieren. Dieser soll nicht mehr an die Gleichheit aller Eigenschaften gebunden sein, sondern Atome mit gleicher Kernladungszahl, die dementsprechend auch gleiche Zahl und Anordnung der Elektronen haben und den gleichen Platz im periodischen System einnehmen, sollen **chemisch**

als ein und dasselbe Element betrachtet werden. In der Nernstschen Formel

$$\varepsilon = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{C}$$

ist dann unter der Ionenkonzentration c die Summe der isotopen Ionen zu verstehen und ebenso auch im Massenwirkungsgesetz stets die Summe der Konzentrationen isotoper Atome und Moleküle einzusetzen. Daraus ergibt sich ohne weitere Annahmen eine den Experimenten vollständig entsprechende Darstellung der Untrennbarkeit der Isotopen bei Fällungsreaktionen, der Verschiebung des Elektrodenpotentials bei Zusatz des isotopen Ions usw.

Ein Gemisch aus zwei oder mehr isotopen Elementen kann man im Rahmen obiger Auffassung vielleicht passend als „Mischelement" bezeichnen; Uran z. B. ist ein Mischelement aus Uran I und Uran II. Das Atomgewicht eines Mischelements liegt zwischen denen der reinen Elemente und ist eine Konstante, wenn die prozentuelle Beteiligung dieser am Gemisch nicht variiert. Da wir bei inaktiven Stoffen kein Mittel besitzen, Mischelemente von reinen Elementen zu unterscheiden, müssen wir mit der Möglichkeit rechnen, daß manche der bekannten Atomgewichte nur Mittelwerte sind[43]). Ansichten, zu denen auf ganz anderen Wegen bekanntlich Crookes sowohl wie Boltzmann gekommen sind, gewinnen so durch die Entdeckung der Isotopie neue Bedeutung.

3. Weder das Radioelement noch ein mit ihm isotopes ist in wägbarer Menge vorhanden.

Bei den zum dritten Fall gehörenden chemischen Reaktionen fanden wir drei Gesetzmäßigkeiten, die einer Erklärung bedürfen: den Parallelismus des Kolloidwerdens der Radioelemente mit der Fällbarkeit ihrer Hydroxyde, die Fällungsregel von Fajans und Beer und die Adsorptionsregel.

Die Schwierigkeit der Deutung der ersten beiden Beobachtungen liegt darin, daß die Konzentrationen der Radioelemente um viele Zehnerpotenzen zu gering sind, als daß man durch Zusatz eines Reagens das Löslichkeitsprodukt[44]) überschreiten und so eine normale chemische Ausfällung bewirken könnte. Es ist darum zunächst unverständlich, warum z. B. die Isotopen von Blei und Wismut, also Elemente, die in größeren Mengen von Ammoniak gefällt würden, in einer Konzentration von 10^{-9} g pro Liter auf Zusatz von NH_3 kolloid werden, die Isotopen von Radium — durch NH_3 nicht fällbare Erdalkalimetalle — aber nicht.

Ebenso auch, um auf das oben erwähnte Beispiel zurückzukommen, warum Radium E mit Barium ausfällt, wenn dieses als Karbonat, nicht aber, wenn es als Sulfat gefällt wird, da doch weder die $\overline{\overline{CO_3}}$-noch die $\overline{\overline{SO_4}}$-Ionen mit dem Radium E die Konzentration des Löslichkeitsprodukts erreichen können.

Die Untersuchung der Adsorbierung von Radioelementen an schwerlöslichen Salzen wurde in der Erwartung unternommen, auf diesem Wege vielleicht der Erklärung dieser auffallenden Erscheinungen näher zu kommen; tatsächlich ermöglicht es die gefundene spezifische, von der Löslichkeit abhängige Adsorption, das Kolloidwerden und die Fällungen auf Adsorptionswirkungen zurückzuführen. Man kann annehmen, daß in NH_3 deshalb die Radioelemente kolloid sind, die durch NH_3 fällbar wären, weil gerade diese und nur diese von spurenweise in den Lösungen vorhandenen kolloiden Oxyden (z. B. aus dem Gefäßmaterial stammender Kieselsäure) adsorbiert werden [45]; und daß ebenso Radium E deshalb mit Karbonaten ausfällt, weil Karbonate Radium E adsorbieren, Sulfate aber nicht. Die Adsorptionsregel selber bedarf aber noch einer Erklärung.

Es scheint nun möglich, eine solche auf Grund zweier Annahmen zu geben [46]: erstens, daß an der Oberfläche des Adsorbens ein beständiger Austausch zwischen den Atomen der festen Phase und den in Lösung gegangenen stattfindet und zweitens, daß dem anodischen und kathodischen Bestandteil eines Salzes auch im festen Zustand gesonderte Valenzen zukommen und die Schwerlöslichkeit eines Niederschlags auf dem festen Zusammenhalten dieser Valenzen beruht. Die erste dieser Annahmen ist wohl selbstverständlich [47], die zweite findet eine Stütze in den Ergebnissen der Röntgenspektrographie der Kristalle [48]. Statt der in Lösung gegangenen Atome des Adsorbens können beim kinetischen Austausch im Moment des Auftreffens auf die feste Phase infolge der Wirksamkeit dieser Valenzen auch solche fremde Atome festgehalten werden, die eine Affinität zu den elektronegativen Gruppen des Adsorbens besitzen, mit andern Worten, deren Verbindung mit der elektronegativen Gruppe schwer löslich ist; denn Schwerlöslichkeit soll ja eben auf dem Zusammenhalten der elektropositiven und elektronegativen Bestandteile eines Salzes beruhen. Andere Atome, deren „analoge Verbindung“ leicht löslich ist, werden von den Valenzen des Adsorbens im Moment des Auftreffens nicht festgehalten. Die Adsorptionsregel wäre also damit erklärt.

Wenn diese Deutung richtig ist, ergibt sich weiter die für die Fällungsreaktionen wichtige Tatsache, daß Isomorphie der analogen Verbindung bei der Vertretung der Atome des Adsorbens durch solche des Radioelements höchstens eine ganz untergeordnete Rolle spielt; wir finden es dann völlig begreiflich, daß auch bei Fällungen nicht nur jene Elemente unterhalb der Konzentration des Löslichkeitsprodukts in den Niederschlag gehen, bei denen wegen der Isomorphie beider Verbindungen eine vollständige Löslichkeit im festen Zustand angenommen werden kann, sondern daß auch hier eine viel größere Bedeutung der Frage zukommt, ob die Valenzen des in minimaler Menge vorhandenen Kations und der negativen Gruppen fest zusammenhalten, ob sie Neigung besitzen ein schwerlösliches Salz zu bilden, gleichgültig ob dessen Kristallform mit der der Hauptmenge des Niederschlags übereinstimmt oder nicht.

Wenn die Adsorption auf diese Weise erklärt wird, hat es natürlich keinen rechten Sinn mehr zu sagen, die Fällungsreaktionen werden auf Adsorptionserscheinungen zurückgeführt; da die Fixierung des Radioelements im Niederschlag gleichzeitig mit der Niederschlagsbildung erfolgt und durch die gleichen chemischen Kräfte hervorgebracht wird, aben wir es hier offenbar mit einem ganz einheitlichen Vorgang, nicht Fällung des inaktiven plus Adsorption des Radioelements[49]), zu tun. Eine solche Auffassung entspricht auch dem sehr ähnlichen Verlauf der Fällung isotoper und nichtisotoper Elemente (vgl. das in der Schlußbemerkung Gesagte). Die Bedeutung der Adsorptionsversuche für die Theorie der Fällungen liegt nur darin, daß wir auf diesem Umweg einen Einblick in die Kräfte gewinnen können, die für das Mitausfallen unendlich geringer Substanzmengen maßgebend sind. Die Annahme dieser den Zusammenhalt fester kristallisierter Salze bewirkenden Kräfte kann alle im dritten Abschnitt besprochenen auffallenden Versuchsergebnisse, die Abhängigkeit des Kolloidwerdens von der chemischen Natur, das scharf definierte chemische Verhalten bei Fällungsreaktionen und die Beziehungen zwischen Adsorption und Löslichkeit erklären. Die Adsorptionsversuche zeigen am deutlichsten, daß eine solche Annahme notwendig ist.

Schlußbemerkung.

Wir haben die Reaktionen der Radioelemente nach drei Fällen gruppiert besprochen: reine Elemente, Gemenge isotoper Elemente und Gemenge nichtisotoper Elemente. Es bedarf wohl keiner näheren Begründung, daß es berechtigt ist zu unterscheiden, ob nur ein Element

oder ein Gemisch isotoper Elemente vorliegt. Aber auch zwischen isotopen Elementen und Elementen von noch so ähnlichem aber nicht gleichem chemischen Charakter besteht eine scharfe, durch keine Übergangsstufen gemilderte Trennung. Isotope Elemente haben die gleiche Kernladungszahl (bei Radium *B* und Blei experimentell bewiesen [50]), nichtisotope Elemente aber bei noch so großer Ähnlichkeit (Kobalt und Nickel, die ganze Reihe der seltenen Erden) Kernladungen, die sich stets um ganze Zahlen voneinander unterscheiden [41]).

Bei den chemischen Reaktionen verschwinden aber, wie wir oben gesehen haben, diese scharfen Grenzen. Ein Gemenge isotoper Elemente verhält sich so vollständig wie ein einheitlicher Stoff, daß es sich empfiehlt, es in den Formeln der Chemie und Elektrochemie als solchen zu betrachten; die Atome der beiden Elemente können einander in allen chemischen Beziehungen vertreten. Speziell bei den Fällungsreaktionen erstreckt sich diese „Vertretbarkeit" aber auch auf nichtisotope Atome, ja es ist nicht einmal große chemische Ähnlichkeit der beiden Elemente erforderlich. Wenn wir Anionen in genügender Menge zusetzen, um mit einem in der Lösung befindlichen Kation einen Niederschlag zu bilden, so gehen in diesen Niederschlag auch alle andern Kationen die mit dem zugesetzten Anion schwerlösliche Salze bilden können [51]); den Grund dieses gleichartigen Verhaltens haben wir in der Selbständigkeit der elektropositiven und elektronegativen Valenzen innerhalb des Kristalls gesucht. Der Unterschied zwischen isotopen und nichtisotopen Atomen besteht bei Fällungen also nur darin, daß das Konzentrationsverhältnis der beiden Elemente im ersten Fall in der Lösung stets das gleiche ist wie im Niederschlag, während im zweiten je nach der Natur des Anions und der Löslichkeit der entsprechenden Salze eine mehr oder weniger bedeutende Verschiebung dieses Verhältnisses stattfinden kann; z. B. läßt sich Polonium in Wismutsalzen nicht leicht, aber doch nach verschiedenen von Frau Curie angegebenen Verfahren anreichern, auf keine Weise aber das mit dem Wismut isotope Radium *E*. — Analog liegen die Verhältnisse bei elektrochemischen Versuchen; auch hier ist es denkbar, daß zwei elektrochemisch nahestehende Elemente einander in einzelnen Wirkungen annähernd ersetzen können. Die vollständige Vertretbarkeit in allen Beziehungen aber wird man, wenn die Messungen genügend genau ausgeführt werden, jedenfalls nur bei isotopen Elementen finden.

Das Wesentliche der Isotopie — und ihr chemischer Beweis — liegen darin, daß die Vertretbarkeit nicht auf einzelne Vorgänge beschränkt ist, sondern ohne Ausnahme in allen chemischen, elektro-

chemischen und mit diesen verwandten Beziehungen gilt. Oft wird die Isotopie zweier Elemente aber auch auf anderem Wege, z. B. durch spektroskopische Untersuchungen oder (bei den Radioelementen) auf Grund ihrer genetischen Beziehungen zu erkennen sein. Gleichheit des Spektrums zweier verschiedener Elemente ist eine so auffallende Erscheinung, daß damit das vollständig Neue der Isotopie sofort einleuchtet; bei den chemischen Reaktionen gibt es, wie eben dargelegt, keine scharfe Grenze, es führen stetige Übergänge von Schwertrennbarkeit zu Untrennbarkeit, und dies hat lange die Erkennung der zugrunde liegenden Unstetigkeit — Isotopie oder Nichtisotopie — verhindert.

Auf dem Gebiet der Radioaktivität hat es sich besonders deutlich gezeigt, wie fruchtbar die Berührung mit den neueren physikalischen Forschungen auch für chemische Probleme ist.

Wenn wir die wichtigsten Ergebnisse, zu denen die Untersuchung der radiochemischen Reaktionen bisher geführt hat, kurz zusammenfassen wollen, so sind es vielleicht die folgenden:

Die Radioaktivität eines Elements ist ohne Einfluß auf seinen chemischen Charakter.

Es gibt Elemente, die sich durch ihre radioaktiven Eigenschaften und ihr Atomgewicht unterscheiden und deren Atome einander trotzdem in allen chemischen und elektrochemischen Vorgängen so vollständig vertreten können, daß man ein Gemisch beider chemisch wie einen einheitlichen Stoff von mittlerem Atomgewicht betrachten kann.

Der chemische Charakter eines Elements kommt auch in äußerst verdünnten Lösungen noch klar zum Vorschein; nicht Isomorphie, sondern Schwerlöslichkeit der analogen Verbindung ist hier in erster Linie für das Mitausfallen mit einem Niederschlag bestimmend. Adsorptionseinflüsse sind von großer Bedeutung, da sie aber auf der Wirkung derselben chemischen Valenzen beruhen, die für die Bildung von Niederschlägen maßgebend sind, verwirren sie nicht die chemische Definiertheit, sondern fördern sie im Gegenteil.

Die elektrochemische Zersetzungsspannung behält auch für extrem verdünnte Lösungen Bedeutung.

Anmerkungen.

1) Brevium oder Uran X_2 wurde von K. Fajans und O. Göhring entdeckt; siehe Phys. Zeitschr. **14**, 877, 1913.

2) Siehe darüber z. B. den Bericht von K. Fajans, Die Naturwissenschaften **2**, 429 und 463, 1914 oder den 2. Teil der Chemie der Radioelemente von F. Soddy (Leipzig 1914), wo auch der Ausdruck „isotop" zum erstenmal verwendet und definiert wird.

3) Die für die praktische Darstellung der Radioelemente wichtigen Methoden sind zusammengestellt in der Monographie von F. Soddy, Die Chemie der Radioelemente (Leipzig 1912); sehr reichhaltig ist auch die Zusammenfassung eigener Arbeiten von H. N. Mc Coy und C. H. Viol, Phil. Mag. **25**, 333, 1913.

4) Vgl. die Atomgewichtsbestimmung von O. Hönigschmid, Sitzber. d Wiener Akad. **121**, 1973, 1912; Monatshefte f. Chemie **34**, 283, 1913.

5) R. Whytlaw-Gray, Nature **91**, 659, 1913. Die Emanation war vor 4 Jahren zerfallen und das Präparat enthielt darum etwa 15 Proz. Radium *G*; Whytlaw-Gray ist der Ansicht, daß durch sein Experiment auch für dieses die chemische Gleichheit mit Blei wahrscheinlich gemacht wurde.

6) G. v. Hevesy und F. Paneth, Phys. Zeitschr. **15**, 797, 1914; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **47**, 2784, 1914. Das Radium *D* war nur etwa einen Monat alt, also praktisch frei von Radium *G*.

7) F. Soddy, Trans. Chem. Soc. **99**, 72, 1911.

8) W. Marckwald, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43**, 3420, 1910.

9) B. B. Boltwood, Amer. Journ. Sci. **24**, 370, 1907; **25**, 365, 1908.

10) B. Keetman, Jahrb. d. Radioakt. **6**, 265, 1909.

11) C. Auer v. Welsbach, Sitzber. der Wiener Akad. **119**, 1011, 1910; Monatshefte f. Chem. **31**, 1159, 1910; Zeitschr. f. anorg. Chem. **69**, 353, 1911.

12) G. v. Hevesy und F. Paneth, Sitzber. der Wiener Akad. **122**, 993, 1913; Monatshefte f. Chemie **34**, 1393, 1913.

13) C. Staehling, Comptes rendus **157**, 1430, 1913.

14) A. Fleck, Trans. Chem. Soc. **103**, 381 u. 1052, 1913; Chem. News **108**, 175, 1913.

15) K. Fajans und P. Beer, Die Naturwissenschaften **1**, 338, 1913; P. Beer, Dissertation, Karlsruhe 1914.

16) W. Metzener, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 979, 1913.

17) M. Z. Klemensiewicz, Comptes rendus **158**, 1899, 1914.

18) B. B. Boltwood, Amer. Journ. Sci. **25**, 269, 1908.

19) F. Soddy, Die Chemie der Radioelemente, Zweiter Teil (Leipzig 1914), S. 69.

20) G. v. Hevesy und F. Paneth, Sitzber. d. Wiener Akad. **122**, 1037, 1913; Monatshefte f. Chemie **34**, 1593, 1913.

21) A. Ritzel, Zeitschr. phys. Chem. **67**, 724, 1909; Le Radium **6**, 342, 1909.

22) F. Soddy, Zitat Anm. 7); Die Chemie der Radioelemente (Leipzig 1912), S. 53 u. 79.

23) A. S. Russell, Phil. Mag. **24**, 134, 1912.

24) H. Schrader, Phil. Mag. **24**, 125, 1912.

25) G. v. Hevesy und F. Paneth, Sitzber. d. Wiener Akad. **122**, 1049, 1913; Monatshefte f. Chem. **34**, 1605, 1913.

26) G. v. Hevesy und F. Paneth, Sitzber. d. Wiener Akad. vom 9. Juli 1914.
27) Eva Ramstedt, Le Radium **10**, 159, 1913.
28) G. v. Hevesy, Phil. Mag. **23**, 628, 1912; Phys. Zeitschr. **13**, 715, 1912; Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 546, 1912.
29) F. Paneth, Sitzber. d. Wiener Akad. **121**, 2193, 1912; **122**, 1079, 1913; Kolloid-Zeitschrift **13**, 1, 1913.
30) T. Godlewski, Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, Juni 1913 und Januar 1914; Le Radium **10**, 250, 1913; Phil. Mag. **27**, 618, 1914; Kolloid-Zeitschrift **14**, 229, 1914.
31) G. v. Hevesy, Phys. Zeitschr. **14**, 1202, 1913; Phil. Mag. **27**, 586, 1914.
32) F. Paneth, Sitzber. d. Wiener Akad. **122**, 1637, 1913; Kolloid-Zeitschrift **13**, 297, 1913.
33) Der Zusatz eines isotopen Elements, der das chemische Verhalten des Radioelements vollkommen bestimmen würde, ist nicht zulässig, wenn das Radioelement in möglichst konzentrierter Form dargestellt werden soll, da eine einmalige Vermischung isotoper Elemente nie mehr rückgängig gemacht werden kann; von jedem andern Element kann es später nach Bedarf wieder getrennt oder wenigstens innerhalb desselben angereichert werden.
34) K. Fajans und P. Beer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **46**, 3486, 1913.
35) H. Freundlich, W. Neumann und H. Kaempfer, Phys. Zeitschr. **15**, 537, 1914.
36) Das war übrigens auch kaum zu erwarten, da diese Adsorptionen ja in der Regel auf Änderungen der Oberflächenspannung, also eine physikalische Wirkung, zurückgeführt werden.
37) K. Horovitz und F. Paneth, Sitzber. d. Wiener Akad. vom 9. Juli 1914; Zeitschr. f. phys. Chem. 1915.
38) E. Rutherford, Phil. Mag. **21**, 669, 1911.
39) A. van den Broek, Phys. Zeitschr. **14**, 32, 1913.
40) N. Bohr, Phil. Mag. **26**, 1, 476 u. 857, 1913.
41) H. G. J. Moseley, Phil. Mag. **26**, 1024, 1913 u. **27**, 703, 1914.
42) Es ist auch nicht wahrscheinlich, daß eine Verfeinerung der Messungen dies möglich machen wird, da sogar die Spektren nicht die geringsten Unterschiede erkennen lassen; siehe z. B. die Spektrogramme von Radium *G* (Atomgewicht 206,0) und gewöhnlichem Blei (Atomgewicht 207,2) bei O. Hönigschmid, Sitzber. d. Wiener Akad. vom 15. Oktober 1914.
43) Vgl. D. Strömholm und The Svedberg, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **63**, 197, 1909; F. Soddy, Zitat Anm. 7) und Chem. News **107**, 97, 1913; K. Fajans, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 46, 422, 1913.
44) Unter Löslichkeitsprodukt versteht man das Produkt der Ionenkonzentrationen eines Elektrolyten, das nach theoretischen Überlegungen und den Resultaten von Experimenten in der gesättigten Lösung des Elektrolyten konstant ist. Siehe z. B. W. Nernst, Theor. Chemie.
45) Vgl. die Bemerkung von R. Zsigmondy, Kolloid-Zeitschrift **13**, 304, 1913.
46) F. Paneth, Phys. Zeitschr. **15**, 924, 1914.

47) Experimentelle Studien über den kinetischen Austausch werden von G. v. Hevesy und E. Rona demnächst in der Zeitschr. f. phys. Chem. publiziert werden.
48) Vgl. W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. **89**, 248, 1913; **89**, 468, 1914; A. Johnsen, Phys. Zeitschr. **15**, 712, 1914.
49) Eine solche Zweiteilung ist mehr oder weniger von allen angenommen worden, die die Fällung der Radioelemente durch Adsorptionseinflüsse erklären wollten; besonders scharf ausgesprochen wurde sie von B. Szilard (Le Radium **7**, 366, 1910). Szilard wollte alle „sogenannten chemischen Reaktionen" der Radioelemente auf Anziehung durch die elektrisch geladenen Teilchen des Niederschlags zurückführen; seine Grundannahme, daß ein Adsorbens alle Radioelemente annähernd gleich gut adsorbiert und die chemische Natur ohne Bedeutung ist, darf durch die oben erwähnten Adsorptionsversuche [37]) wohl als widerlegt gelten.
50) E. Rutherford und C. Andrade, Phil. Mag. **27**, 854, 1914.
51) Dieser Satz gilt jedenfalls für die geringen Konzentrationen der Radioelemente; wieweit hinauf er sich in die Konzentrationen der gewöhnlichen analytischen Chemie erstreckt, muß eigens untersucht werden.

(Eingegangen 1. Dezember 1914.)

Neuere Gravitationstheorien.

Von **Max Abraham.**

Inhaltsübersicht: Literatur; Bezeichnungen. — I. Einleitung. A. Vektortheorie der Gravitation. B. Impulssatz und Energiesatz; Welttensoren. C. Trägheit und Schwere. — II. Skalartheorien. A. Energiedichte und Energiestrom im Schwerefelde. B. Erste Theorie von Abraham. C. Zweite Theorie von Abraham. D. Theorien von Nordström und Mie. E. Zweite Theorie von Nordström. F. Theorie von Kretschmann. — III. Tensortheorien. A. Einsteins Theorie des statischen Schwerefeldes. B. Die verallgemeinerte Relativitätstheorie von A. Einstein und M. Grossmann.

Literatur.

1. V. Volterra, Sul flusso di energia meccanica. Nuovo Cimento (4) X, 337, 1899.
2. H. Poincaré, Sur la dynamique de l'électron. Rendiconti del circolo matematico di Palermo XXI, 129, 1906 I.
3. H. Minkowski, Die Grundgleichungen für die elektromagnetischen Vorgänge in bewegten Körpern. Göttinger Nachrichten 1908, S. 53.
4. A. Sommerfeld, Zur Relativitätstheorie. Ann. d. Phys. **32**, 749; **33**, 649, 1910.

5. A. Einstein, Über den Einfluß der Schwerkraft auf die Ausbreitung des Lichtes. Ann. d. Phys. **35**, 898, 1911.
6. M. Abraham, Sulla teoria della gravitazione. Rendiconti della R. Acc. dei Lincei XX[2], 678, 1911; XXI[1], 27, 1912. Deutsch: Physik. Zeitschr. **13**, 1, 1912.
7. M. Abraham, Sulla legge elementare della gravitazione. Rendic. d. R. Acc. dei Lincei XXI[1], 94, 1912. Deutsch: Physik. Zeitschr. **13**, 4, 1912.
8. M. Abraham, Sulla conservazione dell' energia e della materia nel campo gravitazionale. Rendic. d. R. Acc. d. Lincei XXI[1], 432, 1912. Deutsch: Physik. Zeitschr. **13**, 311, 1912.
9. M. Abraham, Sulla caduta libera. Rendic. d. R. Istituto Lombardo (2) XLV, 290, 1912. Deutsch: Physik. Zeitschr. **13**, 310, 1912.
10. M. Abraham, Sulle onde luminose e gravitazionali. Nuovo Cimento (6) III, 211, 1912.
11. A. Einstein, Lichtgeschwindigkeit und Statik des Gravitationsfeldes. Ann. d. Phys. **38**, 355, 1912.
12. A. Einstein, Zur Theorie des statischen Gravitationsfeldes. Ann. d. Phys. **38**, 443, 1912.
13. M. Abraham, Relativität und Gravitation. Ann. d. Phys. **38**, 1056, 1912.
14. A. Einstein, Relativität und Gravitation. Ann. d. Phys. **38**, 1059, 1912.
15. M. Abraham. Nochmals Relativität und Gravitation. Ann. d. Phys. **39**, 444, 1912.
16. M. Abraham, Das Gravitationsfeld. Physik. Zeitsch. **13**, 793, 1912.
17. M. Abraham, Una nuova teoria della gravitazione. Nuovo Cimento (6) IV, 459, 1912. Deutsch: Archiv der Mathematik u. Physik (3), XX, 193, 1912.
18. G. Pavanini, Prime conseguenze d'una recente teoria della gravitazione. Rendic. d. R. Acc. dei Lincei XXI[2], 648, 1912; XXII[1], 369, 1913.
19. I. Ishiwara, Zur Theorie der Gravitation. Physik. Zeitschr. **13**, 1189, 1912.
20. G. Nordström, Relativitätsprinzip und Gravitation. Physik. Zeitschr. **13**, 1126, 1912.
21. G. Mie, Grundlagen einer Theorie der Materie. Kap. V. Ann. d. Phys. **40**, 25, 1913.
22. G. Nordström, Träge und schwere Masse in der Relativitätsmechanik. Ann. d. Phys. **40**, 856, 1913.
23. B. Caldonazzo, Traiettorie dei raggi luminosi e dei punti materiali nel campo gravitazionale. Nuovo Cimento (6) V, 267, 1913.
24. A. Einstein u. M. Grossmann, Entwurf einer verallgemeinerten Relativitätstheorie und einer Theorie der Gravitation. Leipzig, B. G. Teubner 1913.
25. M. Behacker, Der freie Fall und die Planetenbewegung in Nordströms Gravitationstheorie. Physik. Zeitschr. **14**, 989, 1913.
26. G. Nordström, Zur Theorie der Gravitation vom Standpunkt des Relativitätsprinzips. Ann. d. Phys. **42**, 533, 1913.
27. A. Einstein, Zum gegenwärtigen Stande des Gravitationsproblems. Physik. Zeitschr. **14**, 1249, 1913.

28. G. Mie, Bemerkungen zu der Einsteinschen Gravitationstheorie. Physik. Zeitschr. **15**, 115 u. 169, 1914.
29. A. Einstein, Prinzipielles zur verallgemeinerten Relativitätstheorie und Gravitationstheorie. Physik. Zeitschr. **15**, 176, 1914.
30. I. Ishiwara, Grundlagen einer relativistischen elektromagnetischen Gravitationstheorie. Physik. Zeitschr. **15**, 294, 1914.
31. G. Nordström, Die Fallgesetze und Planetenbewegungen in der Relativitätstheorie. Ann. d. Phys. **43**, 1101, 1914.
32. G. Nordström, Über den Energiesatz in der Gravitationstheorie. Physik. Zeitschr. **15**, 375, 1914.
33. G. Nordström, Über die Möglichkeit, das elektromagnetische Feld und das Gravitationsfeld zu vereinigen. Physik. Zeitschr. **15**, 504, 1914.
34. A. Einstein und A. D. Fokker, Die Nordströmsche Gravitationstheorie vom Standpunkt des absoluten Differentialkalküls. Ann. d. Phys. **44**, 321, 1914.
35. A. Einstein u. M. Grossmann, Kovarianzeigenschaften der Feldgleichungen der auf die verallgemeinerte Relativitätstheorie gegründeten Gravitationstheorie. Zeitschr. f. Mathem. u. Phys. **63**, 215, 1914.
36. E. Kretschmann, Eine Theorie der Schwerkraft im Rahmen der ursprünglichen Einsteinschen Relativitätstheorie. Inauguraldissertation. Berlin 1914.
37. G. Nordström, Zur Elektrizitäts- und Gravitationstheorie. Finska V. S. Förhandlingar LVII. A. No. 4. 1914.
38. A. Einstein, Die formale Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie. Sitzungsber. d. Berl. Ak. Nov. 1914.

Auf die Nummern dieses chronologischen Verzeichnisses beziehen sich die Zitate des Textes.

Bezeichnungen.

t Zeit, c Lichtgeschwindigkeit.

$x, y, z, u = ict$ Koordinaten im vierdimensionalen Raume.

$$\Box = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{\partial^2}{\partial u^2}.$$

$\mathfrak{v}$ Geschwindigkeit, v ihr Betrag.

$\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ elektrischer und magnetischer Vektor.

$\mathfrak{F}^e$ Kraft pro Einheit der Ladung.

ϱ Dichte der Elektrizität.

μ Massendichte, ν Ruhmassendichte.

M Massenkonstante, m_0 Ruhmasse.

V Volumen.

$\mathfrak{E}^g$, $\mathfrak{H}^g$ Gravitationsvektoren in der Vektortheorie.

$\mathfrak{F}^g$ Schwerkraft pro Masseneinheit.

$\mathfrak{K}^g$ Schwerkraft, φ Schwerepotential.

$\mathfrak{L}$ Lagrangesche Funktion.

$\mathfrak{G}$ **Impuls.**

E Energie, E_0 **Ruheenergie.**

E^m, E^e, E^g **Energie der Materie, des elektromagnetischen und des Gravitationsfeldes.**

T^m, T^e, T^g **Welttensoren der Materie, des elektromagnetischen und des Gravitationsfeldes.**

D^m, D^e, D^g deren Diagonalsummen.

T, D resultierender Welttensor bzw. Diagonalsumme.

η^m, η^e, η^g Energiedichte der Materie, des elm.- und Grav.-Feldes.

$\mathfrak{g}^m$, $\mathfrak{g}^e$, $\mathfrak{g}^g$ Impulsdichte „ „ „ „ „ „

$\mathfrak{S}^m$, $\mathfrak{S}^e$, $\mathfrak{S}^g$ Energiestrom „ „ „ „ „ „

$g_{\mu\nu}$ Einsteinsche Schwerepotentiale.

I. Einleitung.

A. Vektortheorie der Gravitation.

Seit J. Newton sein Fernwirkungsgesetz der Massenanziehung aufgestellt hat, ist die theoretische Physik bemüht, dieses Gesetz auf Nahewirkungen zurückzuführen. Die älteren Theorien der Gravitation*) gingen dabei von Vorstellungen aus, welche der Elastizitätstheorie, der Hydrodynamik und der kinetischen Gastheorie entstammten. Erst am Ende des neunzehnten Jahrhunderts traten, ermutigt durch die Maxwellsche Nahewirkungstheorie der Elektrodynamik, elektromagnetische Theorien des Schwerefeldes hervor. Am meisten Anklang fand wohl eine von H. A. Lorentz**) aufgestellte Theorie, welche eine schon von Aepinus, Mosotti und Zöllner verfolgte Hypothese in den Rahmen der Elektronentheorie einfügte. Dieser Hypothese gemäß soll die Anziehung ungleichnamiger Elektrizitäten ein wenig größer sein als die Abstoßung gleichnamiger. Für die elektrisch neutrale Materie, deren Atome aus positiven und negativen Elektronen bestehen sollen, folgt dann das Newtonsche Gesetz der Anziehung ruhender Massen aus dem Coulombschen Gesetz der elektrostatischen Kräfte. Die auf die Masseneinheit der ruhenden Materie wirkende Kraft ($\mathfrak{E}^g$) ergibt sich dabei als Resultante zweier elektrischer Kräfte von entgegengesetzter Richtung und von nahezu gleichem Betrage, welche an den

---

*) Eine Übersicht über den Stand der Gravitationstheorie am Ende des vorigen Jahrhunderts geben P. Drude, Wied. Ann. 62, 1, 1897; J. Zenneck, Enzyklopädie d. math. Wissensch. V, 1, Art. 2.

**) H. A. Lorentz, Verslag. Akad. v. Wetenschapen te Amsterdam 8, 603, 1900.

positiven und negativen Elektronen angreifen. Bewegt sich jedoch die Materie, so ordnet sich einer jeden dieser elektrischen Kräfte eine mit ihr durch die elektromagnetischen Feldgleichungen verkettete magnetische Kraft zu, welche auf den Konvektionsstrom der positiven bzw. der negativen Elektronen wirkt. Die Resultante ($\mathfrak{H}^g$) der beiden, ebenfalls der Richtung nach entgegengesetzten, dem Betrage nach nahezu gleichen magnetischen Vektoren bestimmt eine an der bewegten Materie angreifende mechanische Kraft. Im ganzen folgt, wenn $\mathfrak{v}$ den Geschwindigkeitsvektor, c die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet, für die auf die Masseneinheit bezogene Schwerkraft der Ausdruck

$$\mathfrak{F}^g = \mathfrak{E}^g + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{H}^g]; \qquad (1)$$

er entspricht ganz demjenigen, welcher in der Elektronentheorie die auf die Einheit der Ladung bezogene Kraft ($\mathfrak{F}^e$) darstellt. Die Ergebnisse der Lorentzschen Gravitationstheorie sind also folgendermaßen zusammenzufassen: Dem elektromagnetischen Vektorpaar ($\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$) ordnet sich ein zweites, das Schwerefeld kennzeichnendes Vektorpaar ($\mathfrak{E}^g$, $\mathfrak{H}^g$) zu, welches gemäß (1) die Schwerkraft bestimmt. Es ist mit Dichte und Geschwindigkeit der Materie durch Differentialgleichungen verknüpft, welche bis auf die Verschiedenheit des Vorzeichens der Massen- bzw. Ladungsdichte mit den Feldgleichungen der Elektronentheorie übereinstimmen.

Eine Theorie, welche das Gravitationsfeld durch zwei elektromagnetisch verkettete Vektoren darstellt, wollen wir schlechtweg „Vektortheorie der Gravitation“ nennen. In ihr hängt, wie aus Gleichung (1) hervorgeht, die Kraft, welche auf einen Körper in einem gegebenen Punkte des Schwerefeldes wirkt, nicht nur von seiner Masse, sondern auch von seiner Geschwindigkeit ab; es wirkt ein bewegter materieller Punkt auf den anderen ganz ähnlich, wie eine bewegte elektrische Ladung auf die andere. Ein solcher Einfluß des Bewegungszustandes auf die Schwerkraft ist indessen weder von der Physik, noch von der Astronomie entdeckt worden, so daß der Vektor $\mathfrak{H}^g$ eine lediglich hypothetische Rolle spielt. Um das Fehlen der von $\mathfrak{H}^g$ herrührenden, durch das zweite Glied in (1) dargestellten Kräfte zu erklären, beruft sich die Vektortheorie auf die Kleinheit der Geschwindigkeit der Körper im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit c. In der Tat ist für die Himmelskörper der Quotient $v:c$ von der Ordnung 10^{-4}. Auch ist der Quotient der Beträge der Vektoren $\mathfrak{H}^g$ und $\mathfrak{E}^g$ selbst von der nämlichen Ordnung, so daß im Planetensystem auch nach der

Vektortheorie das Newtonsche Gesetz bis auf Größen der Ordnung 10^{-8} erfüllt ist; Abweichungen von dieser Ordnung sind jedoch auch astronomisch wohl zulässig.

Nach der Vektortheorie müßte das strenge Wechselwirkungsgesetz zweier bewegter Massenpunkte, vom Vorzeichen abgesehen, mit dem Elementargesetz der Elektrodynamik übereinstimmen. Es müßte also in der Mechanik ein Gegenstück zu den „induzierten Kräften" der Elektrodynamik geben. Wie die Beschleunigung einer elektrischen Ladung Kräfte hervorruft, welche auf benachbarte Ladungen in dem jener Beschleunigung entgegengesetzten Sinne wirken, so sollte die Beschleunigung eines Körpers induzierte Schwerkräfte erregen, welche — wegen des verschiedenen Vorzeichens — auf benachbarte Körper beschleunigend wirken. Hiernach erscheint es als denkbar, daß ein Massensystem, durch eine kleine Kraft in Bewegung gesetzt, sich selbst durch innere Kräfte weiter beschleunigt. Es wäre also das Gleichgewicht eines gravitierenden Massensystems nicht stabil.

Mit dieser Instabilität hängt eine schon von Maxwell*) bemerkte Schwierigkeit zusammen, welche in der Vektortheorie der Gravitation auftritt. Die Differentialgleichungen des statischen Schwerefeldes sind hier, wenn μ die Massendichte und φ das Schwerepotential in passend gewählten Einheiten bezeichnen:

$$\operatorname{div} \mathfrak{E}^g = -\mu, \tag{2}$$

$$\mathfrak{E}^g = -\operatorname{grad} \varphi. \tag{3}$$

Nun gilt in der Fernwirkungstheorie für die potentielle Energie eines gravitierenden Massensystems der Ausdruck:

$$E = \int dV \frac{1}{2} \mu \varphi. \tag{4}$$

Bringt man ihn, ähnlich wie in der Elektrostatik, durch partielle Integration auf die Form

$$E = -\int dV \frac{1}{2} (\mathfrak{E}^g)^2, \tag{4a}$$

so sieht man, daß die Deutung im Sinne der Nahewirkungstheorie dazu führt, die Energie über das Feld mit der Dichte

$$\eta^g = -\frac{1}{2} (\mathfrak{E}^g)^2 \tag{4b}$$

zu verteilen. Es fällt also, im Gegensatz zur Elektrostatik, wegen

*) J. Cl. Maxwell, Scientific papers I, 570.

des entgegengesetzten Vorzeichens in Gleichung (2) die **Energiedichte eines statischen Schwerefeldes in der Vektortheorie negativ** aus. Das gleiche gilt für ein veränderliches Schwerefeld, dessen Energiedichte nach der Vektortheorie

$$\eta^g = -\frac{1}{2}\{(\mathfrak{E}^g)^2 + (\mathfrak{H}^g)^2\} \tag{4c}$$

sein sollte. Es müßte demnach ein Gebiet des Raumes, wenn in ihm ein Schwerefeld besteht, eine geringere Energie enthalten, als wenn es ohne Feld wäre. Und während das Gravitationsfeld — etwa nach Art einer Welle sich ausbreitend — in ein vorher feldloses Gebiet eintritt, müßte die Energie in einer der Wellenfortpflanzung entgegengesetzten Richtung strömen. Diese paradoxe Folgerung ist der Vektortheorie des Gravitationsfeldes eigentümlich.

Der Lorentzschen Elektrodynamik bewegter Körper entsprang die sogenannte „Relativitätstheorie". Diese Theorie verlangt, daß im leeren Raume alle Kräfte sich mit derselben Geschwindigkeit fortpflanzen wie das Licht. Es muß sich also nach der Relativitätstheorie auch die Schwerkraft mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten. H. Poincaré[2]) warf die Frage auf, wie sich diese Forderung mit der Ansicht von Laplace vereinbaren lasse, daß die Geschwindigkeit der Gravitation, wenn überhaupt endlich, so doch weit größer sein müsse, als diejenige des Lichtes (c). Er bemerkt, daß diese Ansicht nur dann zuträfe, wenn Größen von erster Ordnung (in bezug auf den Quotienten $v:c$) in das Elementargesetz der Anziehung zweier Massen eingingen. Formuliert man aber das Elementargesetz so, daß es sich in das relativistische Schema einfügt und doch nur in den Größen zweiter und höherer Ordnung vom Newtonschen abweicht, so wird das Laplacesche Bedenken hinfällig. Poincaré macht solche Ansätze für das Elementargesetz der Gravitation. Diese Ansätze enthalten auch den Kraftausdruck H. Minkowskis[3]), der sich übrigens durch Übertragung des Elementargesetzes der Elektronentheorie auf die Gravitation gewinnen läßt[4]). Die von diesen Pionieren der Relativitätstheorie aufgestellten Wechselwirkungsgesetze der Massenattraktion sind demnach mit der oben skizzierten Vektortheorie der Gravitation sehr wohl vereinbar. Indessen gab jene Vektortheorie auch Rechenschaft von den Vorgängen im Felde, durch deren Vermittelung die eine Masse Energie und Impuls auf die andere überträgt; diese relativistischen Elementargesetze dagegen entbehrten der Herleitung aus Feldgleichungen. So wurde die der Vektortheorie anhaftende Schwierigkeit nicht überwunden, sondern nur verschwiegen. Ungelöst blieb die Aufgabe, Feld-

gleichungen des Gravitationsfeldes aufzustellen, welche eine Ausbreitung der Schwerkraft mit Lichtgeschwindigkeit ergeben und dabei dem Felde eine positive Energie zuschreiben, die durch einen Energiestrom, und einen Impuls, welcher durch fiktive Spannungen übertragen wird.

B. Impulssatz und Energiesatz. Welttensoren.

In der oben erwähnten Arbeit von H. Poincaré[2]) finden sich bereits die Anfänge der vierdimensionalen Vektorrechnung, die dann von H. Minkowski[3]) weitergebildet wurde. Wir werden uns in den Bezeichnungen meist an die Darstellung von A. Sommerfeld[4]) anschließen. Die vierdimensionale Formulierung der Relativitätstheorie deutet bekanntlich die Gruppe der Lorentzschen Transformationen als Drehungsgruppe des vierdimensionalen Raumes, dessen Koordinaten die Cartesischen Koordinaten x, y, z des gewöhnlichen Raumes und $u = ict$ sind; diese Transformationen lassen den Ausdruck

$$x^2 + y^2 + z^2 + u^2$$

invariant. Poincaré operiert bereits mit Vierervektoren, deren Komponenten sich wie die Koordinaten x, y, z, u transformieren. H. Minkowski hat den Begriff des Sechservektors eingeführt und das elektromagnetische Feld $\{\mathfrak{E}, \mathfrak{H}\}$ im Vakuum durch einen solchen gekennzeichnet. Der Sechservektor $\{\mathfrak{E}, \mathfrak{H}\}$ leitet sich aus einem Viererpotential $\{\mathfrak{A}, \Phi\}$ ab, dessen 4 Komponenten durch das vektorielle und skalare elektromagnetische Potential gegeben sind. Die oben skizzierte Vektortheorie der Schwerkraft, welche ja formell mit der elektromagnetischen Feldtheorie übereinstimmt, leitet demnach ebenfalls den Sechservektor $\{\mathfrak{E}^g, \mathfrak{H}^g\}$ des Gravitationsfeldes aus einem Viererpotential ab. Auch in diesem vierdimensionalen Sinne — insofern nämlich die Schwerepotentiale einen Vierervektor bilden — wird man demnach jene Gravitationstheorie als „Vektortheorie" zu bezeichnen haben.

Neben den beiden Arten von „Welt-Vektoren" sind für die Relativitätstheorie die „Welttensoren" von Wichtigkeit*). Die zehn Komponenten eines solchen symmetrischen Tensors T transformieren sich wie die Quadrate und Produkte der vier Koordinaten x, y, z, u. Aus ihm leitet sich ein Vierervektor ab, den wir die „Divergenz des Zehnertensors T" nennen wollen, und dessen Komponenten nach dem folgenden Schema zu bilden sind:

---

*) M. Abraham, Rendiconti del circolo matematico di Palermo XXVIII, 17, 1909[2]. M. Laue, Das Relativitätsprinzip, S. 94 der 2. Aufl. (1913).

$$\operatorname{Div} T = \left| \begin{array}{l} \frac{\partial T_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial T_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial T_{xz}}{\partial z} + \frac{\partial T_{xu}}{\partial u}, \\ \frac{\partial T_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial T_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial T_{yz}}{\partial z} + \frac{\partial T_{yu}}{\partial u}, \\ \frac{\partial T_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial T_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial T_{zz}}{\partial z} + \frac{\partial T_{zu}}{\partial u}, \\ \frac{\partial T_{ux}}{\partial x} + \frac{\partial T_{uy}}{\partial y} + \frac{\partial T_{uz}}{\partial z} + \frac{\partial T_{uu}}{\partial u}. \end{array} \right| \tag{5}$$

In der **Maxwell-Lorentzschen** Elektrodynamik bestimmt sich die auf die Volumeinheit wirkende elektromagnetische Kraft durch den Vierervektor

$$\varrho \mathfrak{F}^e = \operatorname{Div} T^e, \tag{6}$$

wo T_e den „elektromagnetischen Zehnertensor" bezeichnet. Seine Komponenten

$$T^e_{xx}, \quad T^e_{yy}, \quad T^e_{zz}$$

stellen die fiktiven Normalspannungen,

$$T^e_{xy} = T^e_{yx}, \quad T^e_{yz} = T^e_{zy}, \quad T^e_{zx} = T^e_{xz} \tag{6a}$$

die Schubspannungen dar; die Symmetriebeziehungen (6a) bedingen das Verschwinden der Drehmomente dieser fiktiven Flächenkräfte. Die drei übrigen Symmetriebedingungen des Zehnertensors T^e

$$T^e_{xu} = T^e_{ux}, \quad T^e_{yu} = T^e_{uy}, \quad T^e_{zu} = T^e_{uz} \tag{6b}$$

haben die folgende Bedeutung: Durch

$$T^e_{xu} = -ic\mathfrak{g}^e_x, \quad T^e_{yu} = -ic\mathfrak{g}^e_y, \quad T^e_{zu} = -ic\mathfrak{g}^e_z \tag{6c}$$

sind die Komponenten der Impulsdichte ($\mathfrak{g}^e$) des elektromagnetischen Feldes bestimmt, durch

$$T^e_{ux} = -\frac{i}{c}\mathfrak{S}^e_x, \quad T^e_{uy} = -\frac{i}{c}\mathfrak{S}^e_y, \quad T^e_{uz} = -\frac{i}{c}\mathfrak{S}^e_z \tag{6d}$$

diejenigen des elektromagnetischen Energiestromes ($\mathfrak{S}^e$); die Gl. (6b) enthalten demnach den „Satz vom Impulse des elektromagnetischen Energiestromes":

$$\mathfrak{g}^e = \frac{\mathfrak{S}^e}{c^2}. \tag{6e}$$

Da nach (6c) gilt

$$\frac{\partial T^e_{xu}}{\partial u} = \frac{\partial T^e_{xu}}{ic\partial t} = -\frac{\partial \mathfrak{g}^e_x}{\partial t} \quad \text{usw.},$$

so drücken die ersten drei der nach dem Schema (5) zu bildenden Gleichungen (6) den Impulssatz für das elektromagnetische Feld aus, indem sie den vom Felde an die Volumeneinheit der Materie ab-

gegebenen Impuls aus den Spannungen und der Impulsdichte des Feldes ableiten. Die letzte der Gl. (6) dagegen enthält den Energiesatz. In der Tat, setzt man die letzte Tensorkomponente gleich der elektromagnetischen Energiedichte:

$$T^e_{uu} = \eta^e = \frac{1}{2}(\mathfrak{E}^2 + \mathfrak{H}^2), \tag{6f}$$

und ferner

$$\varrho \mathfrak{F}^e_u = \frac{i}{c}\frac{dA^e}{dt}, \tag{6g}$$

wo dA^e die an der Volumeinheit geleistete Arbeit ist, so schreibt sich die letzte der Gl. (6) mit Rücksicht auf (6d):

$$\frac{dA^e}{dt} = -\operatorname{div}\mathfrak{S}^e - \frac{\partial \eta^e}{\partial t}. \tag{6h}$$

Sie formuliert mithin den Energiesatz für das elektromagnetische Feld, indem sie die vom Felde an die Volumeinheit der Materie abgegebene Energie mit dem Energiestrom und der Energiedichte des Feldes verknüpft.

Man wird nun wünschen, für das Gravitationsfeld den Impulssatz, den Energiesatz und den Satz vom Impulse des Energiestromes aufrecht zu erhalten, indem man die Schwerkraft pro Volumeinheit der Materie als Vierervektor

$$\mu \mathfrak{F}^g = \operatorname{Div} T^g \tag{7}$$

aus einem symmetrischen „Gravitationstensor T^g“ ableitet. Die Vektortheorie der Gravitation genügt dieser Forderung, indem sie den Tensor T^g in derselben Weise durch die Vektoren $\mathfrak{E}^g$, $\mathfrak{H}^g$ ausdrückt, in der $-T^e$ sich durch die elektromagnetischen Vektoren $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ bestimmt. Wir haben oben gezeigt, daß gerade das abweichende Vorzeichen der Vektortheorie Schwierigkeiten bereitet. Im folgenden werden wir andere Möglichkeiten kennen lernen, den Gravitationstensor T^g darzustellen.

C. Trägheit und Schwere.

Wenn der Satz vom Impulse des Energiestromes zutrifft, so kommt einer konvektiv bewegten Energiemenge ein Impuls und damit eine träge Masse zu. Ein wohlbekanntes Beispiel ist die „elektromagnetische Masse“ des Elektrons; diese wird in der Dynamik des Elektrons aus dem Impulse des Energiestromes abgeleitet, welcher in dem elektromagnetischen Felde des bewegten Elektrons strömt. Sieht man den Satz vom Impulse des Energiestromes für Energieströme beliebiger Art als gültig an, so folgt für den Impuls eines gleichförmig bewegten, gegen äußere Wirkungen abgeschlossenen Körpers

$$\mathfrak{G} = \frac{\mathfrak{v}}{c^2} E. \tag{8}$$

Dem entspricht der Wert der trägen Ruhmasse

$$m_0 = \frac{E_0}{c^2}. \tag{8a}$$

Hier bedeutet E_0 die „Ruhenergie“ des Körpers, d. h. seine Energie, bezogen auf ein Koordinatensystem Σ_0, in welchem der Körper ruht; m_0 mißt die Trägheit des von der Ruhe aus beschleunigten Körpers. Gl. (8a) spricht den „Satz von der Trägheit der Energie“ aus.

Wenn sich alle Naturkräfte in das Schema des symmetrischen Welttensors einfügen lassen, so kommt dem Satze vom Impulse des Energiestromes und dem aus ihm abgeleiteten von der Trägheit der Energie eine allgemeine Gültigkeit zu. Die träge Masse eines Körpers ist dann seinem Energieinhalt proportional; sie kann durch Zufuhr von Energie vermehrt, durch Energieabgabe verringert werden. Allerdings bringt der Nenner c^2 in (8a) es mit sich, daß die Energieänderungen, die bei den gewöhnlichen chemischen Reaktionen auftreten, zu gering sind, um meßbare Massenänderungen hervorzurufen. Doch sollten die radioaktiven Transformationen in Anbetracht ihrer gewaltigen Wärmetönungen von einer merklichen Massenabnahme begleitet sein. Solche, immerhin noch recht kleine, Massenänderungen könnte man jedoch nur mit der Wage feststellen. Die Wage aber mißt nicht die Trägheit, sondern die Schwere. Es erhebt sich also die Frage: Kommt der Energie auch schwere Masse zu? Steht dem Satze von der Trägheit der Energie ein Satz von der Schwere der Energie gegenüber? Diese Frage führt uns zum Gravitationsproblem zurück.

Die Erfahrung lehrt, daß alle Körper im luftleeren Raume gleich schnell fallen und daß die Schwingungsdauer eines Pendels unabhängig von seiner chemischen Zusammensetzung ist. Es ist also die schwere Masse der trägen Masse proportional. Die genaueste Prüfung des Proportionalitätsgesetzes verdankt man B. Eötvös*); dieser Forscher untersuchte mit Hilfe der Drehwage, ob die Schwerkraft an der Erdoberfläche auf alle Körper in der gleichen Richtung wirkt. Da die Schwerkraft die Resultante aus der Massenanziehung der Erde und der Zentrifugalkraft ist, so würde diese Resultante, d. h. die Vertikale, für verschiedene Körper verschieden gerichtet sein, wenn nicht strenge Proportionalität zwischen den beiden Massen bestünde; denn

*) B. Eötvös, Mathem. u. naturwiss. Ber. aus Ungarn 8, 65, 1890.

die Massenanziehung ist durch die schwere, die Zentrifugalkraft durch die träge Masse bestimmt. Obwohl Eötvös neuerdings seine Messungen so verfeinert hat, daß eine Abweichung von der Ordnung 10^{-8} ihm nicht entgangen wäre, konnte er doch eine solche nicht finden. Mit entsprechender Genauigkeit erweist sich das Gesetz der Proportionalität von schwerer und träger Masse als gültig.

Die Untersuchungen von Eötvös beziehen sich einstweilen nicht auf radioaktive Körper. Wenn überhaupt, so sollte man am ehesten bei radioaktiven Umwandlungen ein abweichendes Verhalten der schweren und der trägen Masse erwarten, falls nämlich jene konstant bliebe, während diese sich infolge der Energieabgabe verringert. Das Uranoxyd z. B. wandelt sich durch radioaktiven Zerfall unter Abgabe von 8 α-Teilchen pro Atom in Bleioxyd um, wobei der Bruchteil $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ der Energie abgegeben wird*). Um den gleichen Bruchteil soll, nach dem Satze von der Trägheit der Energie, die träge Masse abnehmen; bliebe nun die schwere Masse konstant oder änderte sie sich in einem anderen Verhältnis, so könnte bei der radioaktiven Transformation die Proportionalität von schwerer und träger Masse nicht bestehen bleiben. L. Southerns**) jedoch konnte bei Pendelbeobachtungen, denen er eine Genauigkeit von $5 \cdot 10^{-6}$ zuschreibt, keinen Unterschied bezüglich des Massenquotienten zwischen Uranoxyd und Bleioxyd entdecken. Auch hier gilt also das Proportionalitätsgesetz.

Die klassische Mechanik führt die Proportionalität von Schwere und Trägheit als empirisches Gesetz ein, ohne es tiefer zu begründen. Der Satz von der Trägheit der Energie legt es der neuen Mechanik nahe, die Äquivalenz der beiden Massen dadurch zu erklären, daß auch die schwere Masse der Energie proportional ist. Dann würde ferner das Gesetz der Erhaltung der (schweren) Masse, welches in der hergebrachten Physik und Chemie eine abgesonderte Stellung einnimmt, mit dem Gesetz der Erhaltung der Energie in ein einziges verschmelzen. Wenn aber nicht die Energie selbst, sondern eine andere Größe für die Schwere eines Körpers maßgebend wäre, so müßte doch in allen praktischen Fällen diese Größe mit der oben angegebenen Genauigkeit der trägen Masse proportional sein. Die Erörterung der Beziehungen zwischen Trägheit, Schwere und Energie auf eine rationelle Grundlage gestellt und damit der Erforschung dieser Beziehungen vorgearbeitet zu haben, ist das Verdienst der neueren Gravitationstheorien, über die wir im folgenden berichten.

---

*) Vgl. R. Swinne, Physik. Zeitschr. **14**, 145, 1913.

) L. Southerns, Proc. Roy. Soc. London **84, 325, 1910.

II. Skalartheorien.

A. Energiedichte und Energiestrom im Schwerefelde.

In der Vektortheorie der Gravitation galt für die Energiedichte des statischen Schwerefeldes der Ausdruck (4b). Nimmt man an, daß ein ähnlicher Ausdruck auch für zeitlich veränderliche Felder gilt, indem nur an Stelle der statischen Kraft $\mathfrak{E}^g$ die dynamische Schwerkraft $\mathfrak{F}^g$ tritt, so wird

$$\eta^g = -\frac{1}{2}(\mathfrak{F}^g)^2. \tag{9}$$

In einer bemerkenswerten Arbeit über den Energiestrom im Schwerefelde legt V. Volterra[1]) diesen Ausdruck der Energiedichte zugrunde. Den Energiestrom teilt er in zwei Teile:

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}^g + \mathfrak{S}^m, \tag{10}$$

von denen der erste

$$\mathfrak{S}^g = -\varphi\frac{\partial\mathfrak{F}^g}{\partial t} \tag{10a}$$

durch die zeitliche Änderung des Schwerefeldes bedingt ist, während der zweite

$$\mathfrak{S}^m = \varphi\mu\mathfrak{v} \tag{10b}$$

den Energietransport durch die bewegte Materie darstellt. Die Massendichte μ ist dabei durch

$$\operatorname{div}\mathfrak{F}^g = -\mu \tag{11}$$

mit der Schwerkraft pro Masseneinheit verknüpft, welche sich vermöge

$$\mathfrak{F}^g = -\operatorname{grad}\varphi \tag{11a}$$

aus dem skalaren Schwerepotential φ ableitet. Insofern, als die Existenz eines skalaren Potentials auch im dynamischen Schwerefelde angenommen wird, ist die Theorie Volterras den „Skalartheorien der Gravitation" (in dreidimensionalem Sinne) zuzuzählen.

Wir wollen uns davon überzeugen, daß die Ansätze Volterras der Energiegleichung Genüge leisten. Nach (9) ist

$$-\frac{\partial\eta^g}{\partial t} = \left(\mathfrak{F}^g\cdot\frac{\partial\mathfrak{F}^g}{\partial t}\right),$$

während aus (10), (10a), (10b) folgt

$$-\operatorname{div}\mathfrak{S} = \operatorname{div}\varphi\frac{\partial\mathfrak{F}^g}{\partial t} - \operatorname{div}\varphi\mu\mathfrak{v}$$

$$= \varphi\operatorname{div}\frac{\partial\mathfrak{F}^g}{\partial t} + \left(\frac{\partial\mathfrak{F}^g}{\partial t}\cdot\operatorname{grad}\varphi\right) - \varphi\operatorname{div}\mu\mathfrak{v} - (\mu\mathfrak{v}\cdot\operatorname{grad}\varphi),$$

und mit Rücksicht auf (11), (11a) und auf die Kontinuitätsgleichung der Materie

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = -\operatorname{div} \mu \mathfrak{v},$$

$$-\operatorname{div} \mathfrak{S} = -\left(\mathfrak{F}^g \frac{\partial \mathfrak{F}^g}{\partial t}\right) + (\mu \mathfrak{v} \cdot \mathfrak{F}^g).$$

Es ergibt sich also

$$(\mu \mathfrak{F}^g \cdot \mathfrak{v}) = -\operatorname{div} \mathfrak{S} - \frac{\partial \eta^g}{\partial t}. \tag{11b}$$

Hier steht links die von der Schwerkraft pro Volum- und Zeiteinheit geleistete Arbeit, rechts die durch Einströmung von Energie und zeitliche Abnahme der Energiedichte bedingte Energiezufuhr. Der Energiesatz ist also in der Tat erfüllt.

Doch gelingt es nicht, die Ansätze Volterras durch Angabe eines entsprechenden Welttensors T^g mit den ersten drei der Gl. (7) zu vereinbaren, welche die Impulssätze formulieren. Auch fällt auf, daß in (10b) ein Energietransport durch die bewegte Materie eingeführt wird, dem sich keine Energiedichte der Materie zuordnet. Stellt man eine solche Energiedichte

$$\eta^m = \varphi \mu \tag{12}$$

in Rechnung, so erhält man den richtigen Wert für die Gesamtenergie eines ruhenden Massensystems

$$E = \int d V \frac{1}{2} \mu \varphi = E^m + E^g,$$

wenn man für die Energiedichte des Schwerefeldes setzt

$$\eta^g = \frac{1}{2} (\mathfrak{F}^g)^2. \tag{12a}$$

In der Tat besteht gemäß (11), (11a) die Identität

$$\int d V \frac{1}{2} \mu \varphi = -\int d V \frac{1}{2} (\mathfrak{F}^g)^2,$$

und es folgt

$$\int d V \left\{\mu \varphi + \frac{1}{2} (\mathfrak{F}^g)^2\right\} = \int d V \frac{1}{2} \mu \varphi = E.$$

Der Wert (12a) der Energiedichte ist positiv. Es wird also die in der Vektortheorie der Gravitation auftretende Schwierigkeit behoben, wenn es gelingt, jener Energiedichte einen Energiestrom an die Seite zu stellen.

Wir setzen[6]) den Energiestrom im Schwerefelde gleich der Schwerkraft pro Masseneinheit, multipliziert mit der zeitlichen Ableitung des Schwerepotentials:

$$\mathfrak{S}^g = \frac{\partial \varphi}{\partial t} \mathfrak{F}^g, \tag{13}$$

während wir für den Energiestrom der Materie den Ausdruck (10b) beibehalten. Dann wird der gesamte Energiestrom

$$\mathfrak{S} = \mathfrak{S}^m + \mathfrak{S}^g = \varphi \mu \mathfrak{v} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} \mathfrak{F}^g, \tag{14}$$

während die gesamte Energiedichte nach (12, 12a) beträgt

$$\eta = \eta^m + \eta^g = \varphi \mu + \frac{1}{2} (\mathfrak{F}^g)^2. \tag{14a}$$

Man überzeugt sich unschwer davon, daß die Energiegleichung erfüllt ist. Es ist

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \varphi \frac{\partial \mu}{\partial t} + \mu \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \left(\mathfrak{F}^g \cdot \frac{\partial \mathfrak{F}^g}{\partial t}\right),$$

$$\operatorname{div} \mathfrak{S} = \varphi \operatorname{div} \mu \mathfrak{v} + (\mu \mathfrak{v} \cdot \operatorname{grad} \varphi) + \frac{\partial \varphi}{\partial t} \operatorname{div} \mathfrak{F}^g + \left(\mathfrak{F}^g \cdot \operatorname{grad} \frac{\partial \varphi}{\partial t}\right),$$

und hieraus folgt mit Rücksicht auf (11, 11a) und die Kontinuitätsgleichung der Energiesatz

$$(\mu \mathfrak{v} \cdot \mathfrak{F}^g) = -\operatorname{div} \mathfrak{S} - \frac{\partial \eta}{\partial t}. \tag{14b}$$

Wie wir sogleich sehen werden, ordnen sich die Ansätze (12a) und (13) für Energiedichte und Energiestrom im Schwerefelde in das Schema eines symmetrischen Gravitationstensors ein*).

B. Erste Theorie von Abraham.

Bisher haben wir lediglich im Sinne der dreidimensionalen Vektorrechnung von „Skalartheorien" der Gravitation gesprochen und darunter Theorien verstanden, welche die Schwerkraft auch im dynamischen Felde aus einem skalaren Potentiale φ ableiten. Im vierdimensionalen Sinne wird eine Gravitationstheorie als Skalartheorie zu bezeichnen sein, in welcher das Schwerepotential ein Skalar, d. h. eine Invariante gegenüber Drehungen des vierdimensionalen Raumes der (x, y, z, u) ist. Die Schwerkraft, bezogen auf die Volumeinheit, als Vierervektor aufgefaßt, soll die Komponenten haben

*) Ich habe hier so ausführlich den Gedankengang dargelegt, den ich bei der Aufstellung meiner ersten Gravitationstheorie[6]) verfolgt habe, weil G. Jaumann (Physik. Zeitschr. **15**, 159, 1914) über den psychologischen Ursprung dieser Theorie eine unzutreffende Hypothese aufgestellt hat. Die Theorie Jaumanns (Wien. Ber. **121**, 95, 1912), die mir erst nach Publikation jener ersten Mitteilung bekannt wurde, steht übrigens dem Vorstellungskreise der in diesem Berichte zusammengefaßten Untersuchungen so ferne, daß mir ihre Erörterung hier nicht am Platze zu sein scheint.

$$\left.\begin{aligned} \mu \mathfrak{F}_x^g &= -\nu \frac{\partial \varphi}{\partial x}, & \mu \mathfrak{F}_y^g &= -\nu \frac{\partial \varphi}{\partial y}, \\ \mu \mathfrak{F}_z^g &= -\nu \frac{\partial \varphi}{\partial z}, & \mu \mathfrak{F}_u^g &= -\nu \frac{\partial \varphi}{\partial u}; \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

ν ist ein zunächst unbestimmter skalarer Faktor. Wie der Vergleich mit (6g) lehrt, stellt

$$\frac{c}{i} \mu \mathfrak{F}_u^g = i c \nu \frac{\partial \varphi}{\partial u} = \nu \frac{\partial \varphi}{\partial t} \tag{15a}$$

die Energie dar, welche pro Raum- und Zeiteinheit vom Schwerefelde an die Materie abgegeben wird. In der Symbolik der vierdimensionalen Vektoranalysis[4]) schreiben sich die Gleichungen (15)

$$\mu \mathfrak{F}^g = -\nu \operatorname{Grad} \varphi. \tag{15b}$$

Es soll nun die Schwerkraft, dem Schema (7) entsprechend, aus einem symmetrischen Gravitationstensor T^g abgeleitet werden derart, daß die Ausdrücke (12a, 13) für Energiedichte und Energiestrom den betreffenden Tensorkomponenten entsprechen. M. Abraham[6]) setzt den Zehnertensor T^g folgendermaßen an:

$$\left.\begin{aligned} T_{xx}^g &= -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial u}\right)^2, \\ T_{yy}^g &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial u}\right)^2, \\ T_{zz}^g &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial u}\right)^2, \\ T_{uu}^g &= \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial u}\right)^2; \\ T_{xy}^g &= T_{yx}^g = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial \varphi}{\partial y}, \\ T_{yz}^g &= T_{zy}^g = -\frac{\partial \varphi}{\partial y}\frac{\partial \varphi}{\partial z}, \\ T_{zx}^g &= T_{xz}^g = -\frac{\partial \varphi}{\partial z}\frac{\partial \varphi}{\partial x}; \\ T_{xu}^g &= T_{ux}^g = -\frac{\partial \varphi}{\partial x}\frac{\partial \varphi}{\partial u}, \\ T_{yu}^g &= T_{uy}^g = -\frac{\partial \varphi}{\partial y}\frac{\partial \varphi}{\partial u}, \\ T_{zu}^g &= T_{uz}^g = -\frac{\partial \varphi}{\partial z}\frac{\partial \varphi}{\partial u}. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Wie der Vergleich mit (6c, d, e, f) lehrt, gelten demnach für Impulsdichte, Energiestrom und Energiedichte die Ausdrücke

$$c^2 \mathfrak{g}^g = \mathfrak{S}^g = -\frac{\partial \varphi}{\partial t} \operatorname{grad} \varphi, \tag{16a}$$

$$\eta^g = T^g_{uu} = \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 + \frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right)^2\right\}. \tag{16b}$$

Gl. (16a) stimmt mit (13) überein und enthält außerdem den Satz vom Impulse des Energiestromes. Gl. (16b) geht für statische Felder in (12a) über; doch auch im dynamischen Felde ist die nach (16b) berechnete Energiedichte stets positiv. Die in T^g enthaltenen fiktiven Spannungen stimmen im statischen Felde, vom Vorzeichen abgesehen, mit den Maxwellschen elektrostatischen Spannungen überein. Wir wollen das System (16), welches aus einem Skalar φ einen Zehnertensor T^g ableitet, symbolisch schreiben:

$$T^g = \operatorname{Ten} \varphi. \tag{16c}$$

Wir bringen jetzt das Schema (5) in Anwendung und erhalten für die Divergenz des Gravitationstensors:

$$\operatorname{Div} T^g = \operatorname{Div} \operatorname{Ten} \varphi = -\Box \varphi \cdot \operatorname{Grad} \varphi, \tag{17}$$

wenn wir abkürzungsweise setzen

$$\Box \varphi = \operatorname{Div} \operatorname{Grad} \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2}. \tag{17a}$$

Die in (7) zusammengefaßten Impuls- und Energiesätze ergeben also

$$\mu \mathfrak{F}^g = -\Box \varphi \cdot \operatorname{Grad} \varphi. \tag{17b}$$

Um zu Übereinstimmung mit (15b) zu gelangen, ist dem Schwerepotential die Feldgleichung vorzuschreiben

$$\Box \varphi = \nu, \tag{18}$$

die als Verallgemeinerung der Poissonschen Gleichung anzusprechen ist.

Die Relativitätstheorie verlangt, daß, wie das Schwerepotential φ und der Operator $\Box$, so auch ν ein Skalar in vierdimensionalem Sinne sei; ein solcher ist die „Ruhmassendichte". Abraham setzt daher in seiner ersten Mitteilung[6]) für ν diese ein. Durch Integration von (18) berechnet er das Gravitationspotential eines bewegten Massenpunktes und erhält so das „Elementargesetz der Gravitation" [7]). Dasselbe ist einfacher als das elektrodynamische Elementargesetz insofern, als die anziehende Kraft der Richtung nach von dem Bewegungszustand des angezogenen Punktes unabhängig ist. Dies ist eine Eigentümlichkeit der Skalartheorien, welche die Schwerkraft durch einen einzigen Vektor $\mathfrak{F}^g$ bestimmen.

Im Vakuum ist ν gleich null, das Schwerepotential genügt daher der Differentialgleichung

$$\square \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{c}\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right) = 0, \qquad (18\text{a})$$

der sogenannten „Wellengleichung". Es ergibt sich die Möglichkeit von Gravitationswellen, die sich mit Lichtgeschwindigkeit ausbreiten. Doch sind in den Skalartheorien die Schwerewellen longitudinal, während sie in der Vektortheorie nach Analogie der elektromagnetischen Wellen als transversal betrachtet werden. Nach beiden Theorien ist für die Amplitude der von einem schwingenden Massenteilchen ausgesandten Gravitationswelle das Produkt von schwerer Masse und Beschleunigung maßgebend. Man könnte nun vermuten, daß während der Emission von α-Strahlen durch radioaktive Atome, bei der sehr große Beschleunigungen auftreten, die hypothetischen Schwerkraftwellen in merklicher Stärke erregt werden. Indessen werden dabei gleichzeitig elektrische Wellen erregt und, wie die quantitative Diskussion [10]) zeigt, beträgt die Kraft, welche die von einem α-Teilchen entsandten Schwerewellen auf ein zweites α-Teilchen ausüben, höchstens 10^{-36} der elektrischen Kraft. Daß die Schwerewellen im Haushalte der Natur keine Rolle spielen, hat jedoch noch einen tieferen Grund. Wenn ein Massenteilchen dem anderen, sei es durch Stoß, sei es durch Fernkräfte, eine Beschleunigung erteilt, so wirkt auch das zweite Teilchen auf das erste beschleunigend derart, daß die Vektorsumme der Produkte von träger Masse und Beschleunigung gleich null ist. Für die Amplitude der Schwerewelle, die von dem Systeme der beiden Teilchen ausgesandt wird, ist nun die Vektorsumme der Produkte aus schwerer Masse und Beschleunigung maßgebend. Infolge der Proportionalität von träger und schwerer Masse ist auch diese Summe gleich null. So kann man denn nicht einmal theoretisch ein Mittel angeben, die Schwerewellen in merklicher Stärke zu erregen.

Ein Zug der ersten Theorie von Abraham ist bisher unerwähnt geblieben. Anknüpfend an eine schon vorher von A. Einstein [5]) aufgestellte Hypothese wird das Schwerepotential φ als Funktion der Lichtgeschwindigkeit c angesehen, und zwar ergibt sich aus der angenommenen Form der Bewegungsgleichung materieller Punkte die folgende Beziehung zwischen den beiden Größen:

$$\varphi - \varphi_0 = \frac{c^2}{2} - \frac{c_0^{\,2}}{2}. \qquad (19)$$

Da hiernach im Schwerefelde c veränderlich ist, so geben Einstein und Abraham das Postulat der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit auf, welches eine der Grundvoraussetzungen der Einsteinschen Rela-

tivitätstheorie von 1905 war. Die Kovarianz der physikalischen Verknüpfungsgesetze gegenüber Lorentzschen Transformationen, welche jene Theorie forderte, besteht dann nur in unendlich kleinen raumzeitlichen Gebieten, in denen c als konstant gelten kann. Nur in bezug auf die Vorgänge in einem infinitesimalen Gebiet sind zwei gleichförmig gegeneinander bewegte Bezugssysteme als gleichberechtigt anzusehen. Faßt man aber endliche gravitierende Massensysteme ins Auge, so besteht keinerlei Äquivalenz zwischen solchen Bezugssystemen. In der Tat konnte G. Pavanini[18]) zeigen, daß nach Abrahams Theorie in einem Zweikörpersystem sekulare Störungen der Keplerschen Bewegung auftreten, die von dem „absoluten" Bewegungszustande des Systems abhängen. Ruht der Schwerpunkt des Systems, so tritt lediglich eine sekulare Perihelbewegung auf; für den Merkur würde sie in hundert Jahren 14″,52 betragen, also nur etwa ein Drittel der tatsächlichen Perihelbewegung.

Unser Planetensystem bewegt sich in dem Schwerefelde der übrigen Himmelskörper. Dasjenige Bezugssystem, in welchem das äußere Schwerefeld als statisch gelten kann, spielt nach Abraham[10]) [13]) eine ausgezeichnete Rolle und soll mit dem „absoluten" Bezugssystem zusammenfallen, das sich, wenigstens bei Rotationsbewegungen, durch die Zentrifugal- und Corioliskräfte bemerkbar macht, und welches die C. Neumannsche Fernwirkungstheorie in einem hypothetischen „Körper α" verankerte. Diese Auffassung fand jedoch nicht den Beifall Einsteins. Er suchte das Relativitätsprinzip von 1905 zu retten[14]), wobei er allerdings die Gleichwertigkeit translatorisch mit konstanter Geschwindigkeit gegeneinander bewegter Bezugssysteme auf Vorgänge in „isolierten Systemen" und auf den „Grenzfall konstanten Schwerepotentials" beschränken mußte. Wie Abraham demgegenüber bemerkte[15]), ist es nicht möglich, ein System gegen die Schwerkraft zu isolieren, und der Grenzfall konstanten Schwerepotentials entspricht fehlender Schwerkraft. Wenn anders sie die Schwere als eine wesentliche Eigenschaft der Materie ansehen, müssen diejenigen Theoretiker, welche durch c das Schwerepotential bestimmen, die „gestrige Relativitätstheorie" aufgeben.

Gelegentlich jener Auseinandersetzung eröffnete Einstein[14]) übrigens die Aussicht auf ein allgemeineres, beschleunigte und rotierende Bewegungen umfassendes „morgiges Relativitätsprinzip". Inwieweit die von ihm im Verein mit M. Großmann ein Jahr darauf (1913) veröffentlichte „Verallgemeinerte Relativitätstheorie" jenes Versprechen erfüllt, wird später (IIIB) zu erörtern sein.

C. Zweite Theorie von Abraham.

In jener Diskussion ergab sich wenigstens darüber Einigkeit, daß bei der Ausarbeitung der Gravitationstheorie auf die Beziehung zwischen Schwere und Energie zu achten sei. In einem Vortrage[16]) auf dem internationalen Mathematikerkongreß zu Cambridge (August 1912) stellte M. Abraham das Postulat der Schwere der Energie an die Spitze. Er bewies, daß die Schwerkraft auf einen bewegten Massenpunkt nur dann strenge seiner Energie proportional sein kann, wenn seine Lagrangesche Funktion eine homogene lineare Funktion der Geschwindigkeit und des Schwerepotentials ist. Die Lagrangesche Funktion der früheren Relativitätstheorie

$$\mathfrak{L} = -m_0 c^2 \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2} \tag{20}$$

ist dieser Forderung anzupassen, indem man die Lichtgeschwindigkeit c selbst als Potential deutet und

$$m_0 c = M \text{ (Massenkonstante)} \tag{20a}$$

als unabhängig von v und c betrachtet. Dann wird die Lagrangesche Funktion des Massenpunktes

$$\mathfrak{L} = -M \cdot \sqrt{c^2 - v^2}, \tag{21}$$

und die Ruhenergie

$$E_0 = -\mathfrak{L}_0 = Mc. \tag{21a}$$

Die Ruhenergie nimmt also mit abnehmendem c ab, während die Ruhmasse

$$m_0 = \frac{E_0}{c^2} = \frac{M}{c}$$

mit abnehmendem c wächst.

Nun muß man verlangen, daß alle mechanischen Größen derselben Klasse den nämlichen Grad in c besitzen, also alle Energien den Grad c, alle Massen den Grad c^{-1}. Diese Forderung leitet der Verfasser später[17]) aus dem folgenden Postulat ab: „Ein zu dem beobachteten mechanischen System gehörender Beobachter darf es nicht merken, wenn er mit dem System in ein Gebiet gebracht wird, wo c einen anderen Wert besitzt“. Da die Längen von c nicht abhängen sollen, so sind die Zeiten vom Grade c^{-1}. Die Energiedichte und ebenso die übrigen Komponenten des Zehnertensors T^g sind vom Grade c; da sie aber vom zweiten Grade in den Ableitungen von φ nach den Koordinaten sind (vgl. 16), so ist nicht c, sondern $\sqrt{c}$ an Stelle von φ zu setzen. Dementsprechend wählt Abraham den Gravitationstensor T^g, dem Schema (16, 16c) gemäß:

$$T^g = \text{Ten}\sqrt{c}\,. \tag{22}$$

Aus (5) ergibt sich dann, ähnlich wie in (17)

$$\operatorname{Div} T^g = \operatorname{Div} \operatorname{Ten} \sqrt{c} = - \Box(\sqrt{c}) \cdot \operatorname{Grad} \sqrt{c}, \tag{22a}$$

wo gesetzt ist

$$\Box(\sqrt{c}) = \frac{\partial^2 \sqrt{c}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \sqrt{c}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \sqrt{c}}{\partial z^2} - \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{1}{c}\frac{\partial \sqrt{c}}{\partial t}\right). \tag{22b}$$

Damit nun das Postulat der Schwere der Energie gelte, ist die **Feldgleichung** folgendermaßen zu formulieren

$$\sqrt{c} \cdot \Box(\sqrt{c}) = 2\eta^m. \tag{23}$$

Dann ergeben die in (7) zusammengefaßten Energie- und Impulssätze gemäß (22a) für die Schwerkraft pro Volumeinheit

$$\mu \mathfrak{F}^g = -\frac{2\eta^m}{\sqrt{c}} \operatorname{Grad} \sqrt{c} = -\frac{\eta^m}{c} \operatorname{Grad} c. \tag{23a}$$

Die Integration über einen Körper von hinreichend kleinem Volumen ergibt die **Schwerkraft**

$$\mathfrak{K}^g = -\frac{E^m}{c} \operatorname{Grad} c. \tag{24}$$

Es ist also die Schwere eines Körpers seiner Energie proportional; in (24) ist übrigens das durch den Gradienten von c bestimmte Schwerefeld als homogen über die Ausdehnung des Körpers hin angenommen und dementsprechend das vom Körper selbst erregte Schwerefeld und dessen Energie vernachlässigt worden.

In einem auf dem Kongreß der „Società italiana per il progresso delle scienze" gehaltenen Vortrage[17]) behandelt der Verfasser die Rolle des selbsterregten Feldes und seiner Energie für den Fall der Ruhe. Da hier η^m die Dichte der Ruhenergie der Materie bedeutet, so ist es zweckmäßig, μ als die auf die Volumeinheit bezogene Massenkonstante zu definieren und entsprechend (21a) zu setzen

$$\eta^m = \mu c, \tag{24a}$$

so daß nach (23a)

$$\mathfrak{F}^g = -\operatorname{Grad} c \tag{24b}$$

die Schwerkraft pro Einheit der durch M gemessenen Masse bedeutet. Für inkompressible Flüssigkeiten z. B. ist μ eine auch von c unabhängige Konstante.

Die Diffgl. (23) schreibt sich für das statische Schwerefeld

$$\Delta(\sqrt{c}) = \frac{2\eta^m}{\sqrt{c}} = 2\mu\sqrt{c}. \tag{25}$$

Da nun nach (16b) die Energiedichte des statischen Feldes beträgt

$$\eta^g = \frac{1}{2}(\operatorname{grad} \sqrt{c})^2,$$

und da die Identität gilt

$$\Delta c = 2\sqrt{c}\,\Delta\sqrt{c} + 2\,(\operatorname{grad}\sqrt{c})^2,$$

so kann man (25) schreiben

$$\Delta c = 4\,(\eta^m + \eta^g) = 4\,\eta\,. \tag{25a}$$

Es ist also die Gradientendivergenz von c der Dichte der Gesamtenergie proportional, d. h. nach dem Satze von Gauß: Der Fluß des Schwerkraftvektors $\mathfrak{F}^g$ (vgl. 24b) durch eine geschlossene Fläche ist gleich der vierfachen umschlossenen Energie.

Für eine ruhende homogene Kugel vom Radius a ist nach (25)

$$\Delta(\sqrt{c}) = 0 \qquad \text{für } r > a, \tag{26}$$

$$\Delta(\sqrt{c}) = 2\mu\sqrt{c} \quad \text{„} \quad r < a. \tag{26a}$$

Die Integration ist unschwer durchzuführen [17]. Nach (26) nimmt der Gradient von $\sqrt{c}$ außerhalb der Kugel wie r^{-2} ab; der für die Schwerkraft pro Masseneinheit nach (24b) maßgebende Gradient von c ergibt sich gleich

$$-\mathfrak{F}_r^g = \frac{dc}{dr} = \frac{E}{\pi r^2}\left(1 - \psi\,\frac{a}{r}\right), \tag{26b}$$

wo

$$\psi = E_a/E \tag{26c}$$

den Quotienten aus der Energie des äußeren Schwerefeldes E_a und der gesamten Energie E der Kugel und ihres Schwerefeldes bezeichnet. Dies Ergebnis steht im Einklang mit dem obigen Satze über den Fluß des Vektors $\mathfrak{F}^g$. Die Energie des Schwerkraftfeldes außerhalb der Kugel bedingt die Abweichung vom Newtonschen Gesetze; denn von ihr rührt der Unterschied im Kraftfluß durch zwei konzentrische Kugeln her. Die Formel (26b) gilt übrigens auch für eine in konzentrischen Schichten homogene Massenverteilung.

Die Integration von (26a) für das Innere einer homogenen Kugel führt auf hyperbolische Funktionen. Die in (26c) angegebene Größe ψ ergibt sich für einen Körper von der Masse und dem Radius der Sonne von der Ordnung 10^{-6}. Dies gibt eine Vorstellung von der Größenordnung des Quotienten aus der äußeren und der gesamten Energie und der durch ihn bedingten Abweichung vom Newtonschen Gesetze. Ein Himmelskörper darf nur dann als materieller Punkt angesehen werden, wenn jener Quotient unter den gegebenen Umständen zu vernachlässigen ist.

Wir kehren zur Lagrangeschen Funktion (21) des materiellen Punktes zurück; aus ihr folgen die Werte von Impuls und Energie

$$\mathfrak{G} = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial v} \cdot \frac{\mathfrak{v}}{v} = \frac{M\mathfrak{v}}{\sqrt{c^2 - v^2}}, \tag{27}$$

$$E = v\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial v} - \mathfrak{L} = \frac{Mc^2}{\sqrt{c^2 - v^2}}. \tag{27a}$$

Die **Lagrangeschen Gleichungen** für die freie Bewegung materieller Punkte

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial x}\right) - \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial x} = 0 \quad \text{usw.}$$

lassen sich schreiben

$$\frac{d\mathfrak{G}}{dt} = \operatorname{grad} \mathfrak{L} = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial c} \operatorname{grad} c = \mathfrak{K}^g; \tag{28}$$

sie enthalten sowohl die Trägheitskraft, wie die Schwerkraft. Diese ist

$$\mathfrak{K}^g = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial c} \operatorname{grad} c = -\frac{Mc}{\sqrt{c^2 - v^2}} \operatorname{grad} c, \tag{28a}$$

oder, nach (27a)

$$\mathfrak{K}^g = -\frac{E}{c} \operatorname{grad} c. \tag{28b}$$

Für einen gegebenen materiellen Punkt im Schwerefelde ist also die Schwerkraft seiner Energie proportional, auch im Falle der Bewegung; dies entspricht dem an die Spitze gestellten Postulat der Schwere der Energie.

Die Eintragung von (27) und (28a) in (28) ergibt, unter Forthebung der Konstanten M, die **Bewegungsgleichung freier materieller Punkte im Schwerefelde**

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{v}}{\sqrt{c^2 - v^2}}\right) = -\frac{c}{\sqrt{c^2 - v^2}} \operatorname{grad} c. \tag{29}$$

Zu der Impulsgleichung (28) tritt übrigens als vierte die Energiegleichung, welche die zeitliche Zunahme der Energie E des materiellen Punktes mit dem lokalen zeitlichen Differentialquotienten von c nach der Zeit verknüpft. Im statischen Felde, wo c nur vom Orte abhängt, bleibt E konstant; es lautet hier, nach (27a), die **Energiegleichung**

$$\frac{c^2}{\sqrt{c^2 - v^2}} = \text{Konstans.} \tag{29a}$$

Dividiert man die Bewegungsgleichung (29) durch diesen konstanten und daher unter das Differentialzeichen zu stellenden Ausdruck, so erhält man

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\mathfrak{v}}{c^2}\right) = -\frac{1}{c} \operatorname{grad} c \tag{29b}$$

als **Differentialgleichung der Bewegung freier materieller Punkte im statischen Schwerefelde.** Die Bewegungsgleichungen (29) und (29b) sind übrigens zuerst von A. Einstein[11]) angegeben worden, die Energiegleichung (29a) schon vorher von M. Abraham[8]).

Aus ihr kann man die **Theorie des freien Falles** ableiten. Ist v_0 die Anfangsgeschwindigkeit, und c_0 die der Anfangslage entsprechende Lichtgeschwindigkeit, so ist

$$v^2 = c^2\left(1 - \frac{c^2}{c_0^2} + c^2\frac{v_0^2}{c_0^4}\right), \tag{30}$$

und wenn insbesondere die Anfangsgeschwindigkeit v_0 gleich null ist

$$v = c\sqrt{1 - \frac{c^2}{c_0^2}}. \tag{30a}$$

Während c vom Anfangswert c_0 aus abnimmt, wächst die Geschwindigkeit v des Falles zunächst, erreicht das Maximum

$$v_m = \frac{1}{2}c_0 \quad \text{für} \quad c = \frac{c_0}{\sqrt{2}}, \tag{30b}$$

um schließlich, während c weiter abnimmt, der Grenze c zuzustreben.

Um die Fallhöhe als Funktion der Zeit zu ermitteln, muß c als Funktion von z gegeben sein. In seiner Note über den freien Fall[9]) setzt M. Abraham

$$c^2 = c_0^2 + 2gz, \tag{31}$$

wie es einem homogenen massenfreien Felde in seiner ersten Theorie entspricht. Es wird dann (30a) erfüllt durch

$$\frac{v}{c} = \sin\left(\frac{gt}{c_0}\right) \tag{31a}$$

$$\frac{c}{c_0} = \cos\left(\frac{gt}{c_0}\right) \tag{31b}$$

$$0 \leq t < \frac{\pi}{2}\frac{c_0}{g}.$$

Integriert man die Fallgeschwindigkeit

$$-\frac{dz}{dt} = v = c_0 \cos\left(\frac{gt}{c_0}\right)\sin\left(\frac{gt}{c_0}\right) \tag{31c}$$

nach der Zeit, so wird die Fallhöhe

$$-z = \frac{c_0^2}{2g}\sin^2\left(\frac{gt}{c_0}\right), \tag{31d}$$

wodurch auch (31) genügt ist. Zur Zeit $t = \frac{\pi}{2}\frac{c_0}{g}$, d. h. für die Fallhöhe $c_0^2/2g$, würden c und v beide gleich null werden. Selbstverständlich kann man homogene Felder von solcher Ausdehnung nicht herstellen. Praktisch kommen nur Fallzeiten in Betracht, die klein

gegen jene Grenzzeit sind; dann gehen die obigen Fallgesetze in die Galileischen über.

Mit den Bahnkurven frei bewegter Massenpunkte in homogenen Schwerefeldern hat sich B. Caldonazzo[23]) beschäftigt. Er vergleicht sie mit den Lichtstrahlen, deren Verlauf, wenn c als Ortsfunktion gegeben ist, sich aus dem Fermatschen Prinzip der kürzesten Lichtzeit ergibt

$$\delta t = \delta \int \frac{ds}{c} = 0. \tag{32}$$

Die Differentialgleichung der Lichtkurven lautet, wenn $\mathfrak{t}$ einen tangentiellen Einheitsvektor bezeichnet

$$\frac{d}{ds}\left(\frac{\mathfrak{t}}{c}\right) = \operatorname{grad}\left(\frac{1}{c}\right). \tag{32a}$$

Andererseits folgt aus der Bewegungsgleichung (29b) die Gleichung der Bahnkurven materieller Punkte im statischen Schwerefelde

$$\frac{d}{ds}\left(\frac{v\mathfrak{t}}{c^2}\right) = \frac{c}{v} \operatorname{grad}\left(\frac{1}{c}\right). \tag{32b}$$

Die Betrachtung der beiden Differentialgleichungen (32a, b) zeigt, daß die zweite in die erste übergeht, wenn man v durch c ersetzt. Aus dieser Bemerkung ergibt sich eine interessante Beziehung zwischen den Bahnkurven der materiellen Punkte und der Lichtpunkte. Man verfolge einen materiellen Punkt P und einen Lichtpunkt L, die beide von O in der durch den Einheitsvektor $\mathfrak{t}_0$ bezeichneten Richtung ausgehen. Die Anfangsgeschwindigkeit von L ist die dem Punkte O zukommende Lichtgeschwindigkeit c_0, während diejenige von P gleich v_0 sein mag. Die Bahnkurve von L ist dann eindeutig durch (32a) bestimmt, diejenige von P durch (32b), wo für v die durch die Energiegleichung (30) gegebene Ortsfunktion zu setzen ist. Verschiedenen Anfangsgeschwindigkeiten v_0 von P entsprechen verschiedene Bahnkurven; diese Schar von Bahnkurven hat als Grenzkurve die der Anfangsgeschwindigkeit c_0 entsprechende. Für $v_0 = c_0$ ergibt aber Gl. (30) $v = c$, wodurch (32b) in (32a) übergeht. Es enthält also die Schar der Bahnkurven materieller Punkte, die sich, von einem Punkt O in einer gegebenen Richtung mit verschiedenen Anfangsgeschwindigkeiten v_0 fortgeschleudert, in einem statischen Schwerefelde bewegen, als Grenzkurve ($v_0 = c_0$) die Lichtkurve, die von O in der nämlichen Richtung ausgeht.

Caldonazzo behandelt eingehender den Fall des homogenen Schwerefeldes, wo die Äquipotentialflächen $c =$ konstans horizontale

Ebenen sind. Für die horizontale Geschwindigkeitskomponente folgt aus (29 b), wenn die Anfangsgeschwindigkeit horizontal war,

$$v_x = \pm v_0 \frac{c^2}{c_0^2}, \tag{33}$$

und demnach wird infolge von (30) die vertikale Geschwindigkeitskomponente der materiellen Punkte

$$v_z = -\sqrt{v^2 - v_x^2} = -c\sqrt{1 - \frac{c^2}{c_0^2}}. \tag{33a}$$

Die Geschwindigkeitskomponenten des Lichtpunktes ergeben sich, gemäß dem soeben bewiesenen Satze, hieraus, indem man $v_0 = c_0$ setzt:

$$c_x = \pm \frac{c^2}{c_0}, \tag{33b}$$

$$c_z = -c\sqrt{1 - \frac{c^2}{c_0^2}}. \tag{33c}$$

Es folgt

$$v_z = c_z, \quad v_x = \frac{v_0}{c_0} c_x. \tag{34}$$

Es haben also alle die mit verschiedenen Anfangsgeschwindigkeiten v_0 horizontal fortgeschleuderten materiellen Punkte die gleiche Fallgeschwindigkeit wie der Lichtpunkt, während sich die horizontalen Geschwindigkeiten wie die Anfangsgeschwindigkeiten verhalten. Alle diese Punkte durchfallen also in gleichen Zeiten gleiche Höhen; die Horizontalprojektionen der gleichzeitig durchmessenen Wege dagegen verhalten sich zu derjenigen des Lichtweges wie die Anfangsgeschwindigkeiten v_0 und c_0. Es ergeben sich also die Bahnkurven materieller Punkte aus der sie im Scheitel berührenden Lichtkurve durch eine Kontraktion in horizontalem Sinne. Auf diesem Ergebnisse fußend, konstruiert Caldonazzo die Bahnkurven in einem passend gewählten Koordinatenmaßstab für die folgenden drei Fälle

(I) $$c = \sqrt{z}.$$

Er entspricht einem homogenen massefreien Felde in der ersten Theorie Abrahams, wo $c^2 = z$ der Laplaceschen Gleichung genügen sollte (vgl. 18a). Die Lichtkurven sind Zykloiden. Die aus ihnen durch Kontraktion in horizontalem Sinne entstehenden Bahnkurven sind sogenannte „Fermatsche Zykloiden“.

(II) $$c = z.$$

Hier genügt c selbst der Laplaceschen Gleichung. Nach der Einsteinschen Äquivalenzhypothese (III A) sollte das in massefreien Feldern

der Fall sein. Die Lichtkurven sind Kreise, die Bahnkurven materieller Punkte also Ellipsen.

(III) $$c = z^2.$$

Es genügt $\sqrt{c}$ der Laplaceschen Gleichung, wie es das Postulat der Schwere der Energie verlangt. Die Lichtkurven sind elastische Kurven, die Bahnkurven materieller Punkte sind zu ihnen affin.

Wie sind, wenn man im Schwerefelde c als veränderlich betrachtet, die elektromagnetischen Feldgleichungen zu formulieren? Nach I. Ishiwara[19]) folgendermaßen

$$\left.\begin{aligned} \operatorname{curl}(\mathfrak{H}\sqrt{c}) &= \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\mathfrak{E}}{\sqrt{c}}\right) + \varrho\frac{\mathfrak{v}}{\sqrt{c}}, \\ \operatorname{div}\left(\frac{\mathfrak{H}}{\sqrt{c}}\right) &= 0, \\ -\operatorname{curl}(\mathfrak{E}\sqrt{c}) &= \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\mathfrak{H}}{\sqrt{c}}\right), \\ \operatorname{div}\left(\frac{\mathfrak{E}}{\sqrt{c}}\right) &= \frac{\varrho}{\sqrt{c}}. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Indem er für die Komponenten des elektromagnetischen Tensors T^e die gewöhnlichen Ausdrücke beibehält, erhält er für dessen Divergenz, d. h. für die Impuls- und Energieabgabe des elektromagnetischen Feldes, den Ausdruck

$$\varrho\mathfrak{F}^e + \frac{\eta^e}{c}\operatorname{Grad} c = \operatorname{Div} T^e. \tag{35a}$$

Das erste Glied stellt die auf die Volumeinheit bezogene elektromagnetische Viererkraft dar; es entspricht einer Übertragung des Impulses und der Energie vom elektromagnetischen Felde an die elektrisch geladene Materie. Das zweite Glied dagegen zeigt eine Übermittelung des Impulses und der Energie vom elektromagnetischen Felde an das Schwerefeld an, welche überall dort stattfinden soll, wo sich elektromagnetische Energie befindet. Diese Auffassung entspricht dem Postulat der Schwere der Energie; ihm zufolge muß die elektromagnetische Energie, ebenso wie die Energie der Materie, ein Schwerefeld erregen, so daß die Feldgleichung (23) sich schreibt

$$\sqrt{c}\,\Box(\sqrt{c}) = 2(\eta^m + \eta^e). \tag{36}$$

Dann wird (vgl. 23a) die Impuls- und Energieabgabe des Schwerefeldes pro Raum- und Zeiteinheit

$$-\left(\frac{\eta^m + \eta^e}{c}\right)\operatorname{Grad} c = \operatorname{Div} T^g. \tag{36a}$$

Hier zeigt das Glied mit η^m eine Übertragung von Impuls und Energie an die Materie, das Glied mit η^e eine solche an das elektromagnetische Feld an; letzteres ist dem entsprechenden in (35a) auftretenden Gliede entgegengesetzt gleich, wodurch sich die obige Deutung rechtfertigt. Bei Summation der Divergenzen der Tensoren T^e und T^g fällt es fort. Es ist

$$\varrho \mathfrak{F}^e - \frac{\eta^m}{c} \operatorname{Grad} c = \operatorname{Div}(T^e + T^g) \tag{36b}$$

die gesamte, auf die Volumeinheit der Materie wirkende Viererkraft. Sie setzt sich zusammen aus der elektromagnetischen Kraft, die auf die Ladung, und aus der Schwerkraft, welche auf die Energie der Materie wirkt.

Die Feldgleichungen (35) genügen mithin dem Postulat der Schwere der Energie und ordnen sich so in die hier dargelegte Theorie ein. Die Verkoppelung der beiden Felder ist übrigens keine einfache. Denn nach (35) beeinflußt das Schwerepotential $\sqrt{c}$ das elektromagnetische Feld; andererseits hängt nach (36) das Gravitationspotential von der Energieverteilung im elektromagnetischen Felde ab.

D. Theorien von Nordström und Mie.

In der ersten Theorie von Abraham (IIB) wird das Postulat der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit aufgegeben und damit die Gültigkeit der Relativitätstheorie auf unendlich kleine raumzeitliche Gebiete beschränkt. Die zweite Theorie Abrahams verzichtet auf die Gültigkeit des Relativitätsprinzips selbst in diesem eingeschränkten Sinne; denn die beiden Seiten ihrer Feldgleichung (23) zeigen bei Lorentzschen Transformationen ein verschiedenes Verhalten.

Die Gravitationstheorien von G. Nordström und G. Mie dagegen sehen die Lichtgeschwindigkeit als Konstante an; ihre Gleichungen sind invariant in bezug auf Lorentzsche Transformationen.

G. Nordström[20]) leitet, in Anlehnung an die erste Theorie Abrahams, den Gravitationstensor T^g durch das Schema (16) aus dem skalaren Schwerepotential φ ab. Dasselbe genügt der Feldgleichung (18), in welcher ν die „Ruhmassendichte" der Materie bedeutet. Dann ergibt sich, wie in (IIB, Gl. 17, 17b), auf Grund der Impuls- und Energiesätze

$$\mu \mathfrak{F}^g = - \nu \operatorname{Grad} \varphi \tag{37}$$

als Schwerkraft pro Volumeinheit.

Wir integrieren über das Volumen eines bewegten Körpers. Da

dessen Volumelemente bei der Bewegung eine Lorentz-Kontraktion erfahren, so gilt

$$dV = dV_0 \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad (V_0 \text{ Ruhvolumen}). \tag{38}$$

Versteht man ferner unter

$$m_0 = \int \nu \, dV_0 \tag{38a}$$

die Ruhmasse des Körpers, so wird für die resultierende Schwerkraft der Ausdruck erhalten

$$\mathfrak{K}^g = \int \mu \mathfrak{F}^g dV = -\frac{m_0}{c} \sqrt{c^2 - v^2} \cdot \operatorname{grad} \varphi, \tag{39}$$

falls der Körper so klein ist, daß das Schwerefeld über seine Ausdehnung hin als homogen anzusehen ist. Wie man sieht, ist das Auftreten der Wurzel als Faktor im Ausdruck der Schwerkraft eine notwendige Folge der Relativitätstheorie; denn diese kann nicht umhin, dem skalaren Potential φ vermöge (18) ein bezüglich Lorentzscher Transformationen invariantes ν zuzuordnen. **Die Schwerkraft eines bewegten Körpers ist demnach in der Relativitätstheorie nicht proportional seiner Energie, sondern seiner Lagrangeschen Funktion** (vgl. 20):

$$\mathfrak{L} = -m_0 c \sqrt{c^2 - v^2}. \tag{40}$$

Bei geringen Geschwindigkeiten bedeutet dies, daß nicht die Summe von potentieller und kinetischer Energie, sondern ihre Differenz für das Gewicht eines Körpers maßgebend sein soll.

Da c konstant ist, so kann das Schwerepotential φ in die Lagrangesche Funktion (40) nur vermittelst der multiplikativen Konstanten m_0 eingehen. Das muß derart geschehen, daß in dem auf Lagrangesche Art gebildeten Impulssatz (s. 28)

$$\frac{d\mathfrak{G}}{dt} = \operatorname{grad} \mathfrak{L} = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \varphi} \operatorname{grad} \varphi \tag{40a}$$

die rechte Seite, d. h. die Schwerkraft

$$\mathfrak{K}^g = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \varphi} \operatorname{grad} \varphi = -\frac{dm_0}{d\varphi} c \sqrt{c^2 - v^2} \cdot \operatorname{grad} \varphi \tag{40b}$$

mit (39) übereinstimmt. Es muß somit für die Ruhmasse die Differentialgleichung gelten

$$\frac{dm_0}{d\varphi} = \frac{m_0}{c^2}, \tag{40c}$$

deren Integral ist

$$m_0 = \frac{M}{c} e^{\frac{\varphi}{c^2}}; \tag{41}$$

M bedeutet eine von φ unabhängige „Massenkonstante". In die Lagrangesche Funktion der ersten Nordströmschen Theorie geht also das Schwerepotential exponentiell ein

$$\mathfrak{L} = -M e^{\frac{\varphi}{c^2}} \cdot \sqrt{c^2 - v^2}, \tag{41a}$$

und ebenso in den Impuls und die Energie

$$\mathfrak{G} = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial v} \frac{\mathfrak{v}}{v} = \frac{M}{\sqrt{c^2 - v^2}} e^{\frac{\varphi}{c^2}} \cdot \mathfrak{v}, \tag{41b}$$

$$E = v \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial v} - \mathfrak{L} = \frac{Mc^2}{\sqrt{c^2 - v^2}} \cdot e^{\frac{\varphi}{c^2}}, \tag{41c}$$

und in die Schwerkraft (40b)

$$\mathfrak{K}^g = -\frac{M}{c^2} e^{\frac{\varphi}{c^2}} \sqrt{c^2 - v^2} \cdot \operatorname{grad} \varphi. \tag{41d}$$

Die Bewegungsgleichung materieller Punkte oder gleichwertiger Körper im Schwerefelde

$$\frac{d\mathfrak{G}}{dt} = \mathfrak{K}^g \tag{42}$$

nimmt, gemäß (41b, d), die Form an

$$\frac{d}{dt}\left(e^{\frac{\varphi}{c^2}} \cdot \frac{\mathfrak{v}}{\sqrt{c^2 - v^2}}\right) = -\frac{1}{c^2} \cdot e^{\frac{\varphi}{c^2}} \cdot \sqrt{c^2 - v^2} \cdot \operatorname{grad} \varphi. \tag{42a}$$

Im statischen Felde gilt (vgl. 41c) das Energieintegral

$$\frac{e^{\frac{\varphi}{c^2}}}{\sqrt{c^2 - v^2}} = \text{Konstans}, \tag{42b}$$

so daß in der Theorie von Nordström die Bewegungsgleichung materieller Punkte im statischen Felde lautet[22]):

$$\frac{d\mathfrak{v}}{dt} = -\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) \operatorname{grad} \varphi. \tag{42c}$$

Man sieht, daß in einem homogenen Schwerefelde — anders als in (IIC) — horizontal fortgeschleuderte Körper um so langsamer fallen, je größer ihre Geschwindigkeit ist. Die Lichtkurve ist jedoch auch hier als Grenzkurve der Bahnkurvenschar zu deuten; denn für $v = c$ ist die Beschleunigung null, die Bewegung also gleichförmig und geradlinig, wie diejenige des Lichtpunktes unter Voraussetzung einer konstanten Lichtgeschwindigkeit.

Für den freien Fall im homogenen massefreien Felde gilt die Bewegungsgleichung

$$\frac{dv}{dt} = g - \frac{g v^2}{c^2}; \tag{42d}$$

sie stimmt mit der Differentialgleichung überein, die man in der klassischen Mechanik für den Fall in Luft ansetzt unter Annahme eines quadratischen Reibungsgesetzes; ihre Integration bereitet daher keine Schwierigkeiten; es wird, wenn die Anfangsgeschwindigkeit gleich null ist

$$v = c \operatorname{Th}\left(\frac{g t}{c}\right). \tag{42e}$$

Die Geschwindigkeit würde sich asymptotisch der Lichtgeschwindigkeit nähern, falls das Feld sich hinreichend weit erstreckte.

M. Behacker[25]) hat den horizontalen Wurf und die Planetenbewegung auf Grund der ersten Theorie von Nordström behandelt. Die Abweichungen von den Gesetzen der klassischen Mechanik sind auch hier von zweiter Ordnung in $v : c$.

Mit der ersten Theorie von Nordström ist die von G. Mie[21]) unabhängig entwickelte Theorie nahe verwandt. Dieselbe bildet einen Teil einer umfassenden Untersuchung über die „Grundlagen einer Theorie der Materie", für deren Darstellung hier nicht der Ort ist. In der Materie unterscheidet Mie zwei Vierervektoren der Gravitation, welche jedoch im „idealen Vakuum" zusammenfallen. Hier gilt, wie bei Abraham, die Differentialgleichung longitudinaler Wellen; Mie behandelt ausführlicher die von einem schwingenden Massenteilchen ausgehenden Schwerewellen. Er betont ferner, daß man vom Standpunkte der Relativitätstheorie mit Notwendigkeit dazu gelangt, die Schwere eines Körpers nicht seiner Energie, sondern seiner Lagrangeschen Funktion proportional zu setzen. Demnach liefert die kinetische Energie der Wärmebewegung der Moleküle zum Gewicht einen negativen Beitrag. Da andererseits in der Relativitätstheorie der Satz von der Trägheit der Energie gilt, so ist die schwere Masse eines warmen Körpers nicht genau der trägen Masse proportional, sondern es nimmt mit wachsender Temperatur der Quotient aus schwerer und träger Masse ab. Allerdings würde die Feststellung der von der Theorie geforderten Abnahme nach Mie Pendelbeobachtungen von der Genauigkeit 10^{-11} erfordern; diese theoretische Abweichung von dem Proportionalitätsgesetz ist experimentell nicht kontrollierbar.

Größere Schwierigkeiten erwachsen der Mie-Nordströmschen Theorie durch die Beobachtungen von Southerns, welche die Konstanz des Quotienten aus Trägheit und Schwere bei radioaktiven Umwandlungen beweisen (IC). Diese Beobachtungen sind nur durch recht künstliche Annahmen mit jener Theorie vereinbar. Man könnte sich etwa vorstellen, daß der ganze Energieverlust bei der Umwandlung

auf Kosten der potentiellen elektrischen Energie allein erfolge, daß also die kinetische (magnetische) Energie vor und nach der Umwandlung des Uranatoms den gleichen Wert habe. Oder man kann mit Kretschmann[36]) annehmen, daß die gesamte vom Uranatom in Form von Wärme, β- und γ-Strahlen abgegebene Energie nicht denjenigen Teilchen entstamme, welche nachher das Bleiatom bilden, sondern den entweichenden acht Heliumatomen. Dann würde allerdings das Helium eine um so stärkere Abweichung vom Proportionalitätsgesetz zeigen müssen.

G. Mie behandelt auch die Beziehungen zwischen Schwerepotential und elektromagnetischen Vorgängen. Ein elektromagnetisches Feld besitzt eine gravitierende Masse, welche seiner Lagrangeschen Funktion, d. h. der Differenz von elektrischer und magnetischer Energie, proportional ist. Eine ebene elektromagnetische Welle, in der die elektrische und magnetische Energiedichte bekanntlich den gleichen Wert haben, besitzt demnach in dieser Theorie keine Schwere (entsprechend der geradlinigen Fortpflanzung des Lichtes). Einem elektrostatischen Feld jedoch kommt ein positives, einem magnetostatischen ein negatives Gewicht zu. Andererseits geht in die elektromagnetischen Größen, ebenso wie in die mechanischen, das Gravitationspotential exponentiell ein. Trotzdem entgeht der Wert des Potentiales in einem System der Feststellung durch Beobachter, welche dem Systeme angehören. Dies besagt der Miesche Satz von der „Relativität des Gravitationspotentials": Wenn sich zwei physikalische Systeme lediglich durch den Wert des Schwerepotentials unterscheiden, so hat das auf die Größe und die Form der Elektronen und der sonstigen materiellen Elementarpartikelchen, auf ihre Ladungen, ihre Schwingungs- und Bewegungsgesetze, auf die Lichtgeschwindigkeit, überhaupt auf alle physikalischen Verhältnisse und Vorgänge nicht den mindesten Einfluß.

E. Zweite Theorie von Nordström.

In der Absicht, dem Gesetze der Proportionalität der schweren und trägen Masse soweit zu genügen, wie es im Rahmen der Relativitätstheorie möglich ist, hat G. Nordström[26]) später mit seiner Theorie eine Veränderung vorgenommen. Bevor wir uns zu ihrer Besprechung wenden, müssen wir kurz auf die Eigenschaften der Welttensoren (I B) zurückkommen und einige Sätze von Laue über „vollständige statische Systeme" erwähnen.

Wir bilden die „Diagonalsumme" eines Welttensors T

$$D = T_{xx} + T_{yy} + T_{zz} + T_{uu}; \tag{43}$$

da die hier eingehenden Komponenten sich wie die Quadrate der vier Koordinaten transformieren, so ist die Diagonalsumme eine Invariante: sie wird vielfach „Lauescher Skalar" genannt.

Die Diagonalsumme des elektromagnetischen Welttensors T^e ist identisch gleich null:

$$D^e = T^e_{xx} + T^e_{yy} + T^e_{zz} + T^e_{uu} = 0. \tag{43a}$$

Hingegen ergibt unser Gravitationstensor T^g nach (16) eine von null verschiedene Diagonalsumme:

$$D^g = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z}\right)^2 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial u}\right)^2. \tag{43b}$$

Die Materie ist der Träger eines dritten Welttensors T^m; seine letzte Komponente ist die Energiedichte der Materie. Für einen aus diskreten, frei beweglichen Massenteilchen bestehenden Körper bestimmen Impulsdichte und kinetische Spannungen die übrigen Komponenten des „materiellen Tensors" T^m. In einem stetig zusammenhängenden Körper kommen außerdem die elastischen Spannungen in Betracht, die ebenfalls einen Energiestrom und damit eine Impulsdichte bedingen. Es erscheint zweckmäßig, in T^m den „Spannungstensor" einzubeziehen. Die Diagonalsumme des materiellen Tensors

$$D^m = T^m_{xx} + T^m_{yy} + T^m_{zz} + T^m_{uu} \tag{43c}$$

ist dann gleich der Summe der drei (kinetischen und elastischen) Hauptspannungen, vermehrt um die gesamte Energiedichte (η^m) der Materie.

Ist nun

$$T = T^m + T^e + T^g \tag{44}$$

der gesamte, aus materiellem, elektromagnetischem und Gravitationstensor resultierende Zehnertensor, so lassen sich die Gesetze der Erhaltung des Impulses und der Energie zusammenfassen in (vgl. 5)

$$0 = \mathrm{Div}\, T. \tag{44a}$$

Denn der Impuls und die Energie, welche dem elektromagnetischen Felde und dem Schwerefelde entzogen werden, wandeln sich in Impuls und Energie der Materie um.

Unter einem „vollständigen statischen Systeme" versteht man nach M. Laue ein abgeschlossenes physikalisches System, welches sich in einem geeignet gewählten Bezugssystem Σ_0 im Gleichgewicht befindet. In Σ_0 sind daher die Komponenten

$$T^0_{xu}, \quad T^0_{yu}, \quad T^0_{zu}$$

des resultierenden Tensors, welche den Energiestrom und die Impulsdichte bestimmen, durchweg gleich null; man kann daraus ableiten*), daß in Σ_0 die Volumintegrale der resultierenden Normalspannungen gleich null sind:

$$\int dV_0 T^0_{xx} = \int dV_0 T^0_{yy} = \int dV_0 T^0_{zz} = 0. \tag{45}$$

Achtet man nur auf die zeitlichen Mittelwerte, so kann auch ein in statistischem Gleichgewicht befindliches System als vollständig statisches System gelten. Es genügt, daß überall der zeitliche Mittelwert des resultierenden Energiestromes verschwindet. So bildet z. B. ein in statistischem Gleichgewicht befindliches heißes Gas, zusammen mit dem Gasbehälter, ein vollständiges statisches System. Für die meßbaren Spannungen gelten die Formeln (45); die von den kinetischen Drucken des Gases herrührenden negativen Beiträge und die positiven, von den Spannungen in den Gefäßwänden beigesteuerten, heben sich in den über das ganze System erstreckten Integralen heraus.

Die Diagonalsumme (43) des resultierenden Welttensors hängt, als Invariante, von der Wahl des Bezugssystems nicht ab. Ihren Wert in einem vollständigen statischen Systeme kann man demnach ermitteln, indem man sie auf Σ_0 bezieht:

$$D = D^0 = T^0_{xx} + T^0_{yy} + T^0_{zz} + T^0_{uu}. \tag{45a}$$

Die Volumintegration ergibt, mit Rücksicht auf (45)

$$\int dV_0 D = \int dV_0 T^0_{uu} = \int dV_0 \eta_0 = E_0, \tag{45b}$$

wo E_0 die gesamte Ruhenergie des Systems bedeutet.

Nach diesen Vorbereitungen wenden wir uns der zweiten Gravitationstheorie Nordströms zu. Auch diese beruht auf dem Tensorschema (16); doch tritt an Stelle der Feldgleichung (18) die folgende

$$\varphi \Box \varphi = D^m. \tag{46}$$

Da die Diagonalsumme D^m des materiellen Tensors, ebenso wie φ und der Operator $\Box$, vierdimensionale Skalare sind, so entspricht dieser Ansatz dem relativistischen Schema. Die Schwerkraft pro Volumeinheit folgt jetzt aus (17b):

$$\mu \mathfrak{F}^g = -\frac{D^m}{\varphi} \cdot \operatorname{Grad} \varphi. \tag{46a}$$

Die Integration über das Volumen eines gegen Σ_0 bewegten Körpers ergibt, unter Berücksichtigung der Lorentzschen Kontraktion (38), für die an dem Körper angreifende Schwerkraft

*) M. Laue, Das Relativitätsprinzip, 2. Aufl., S. 209.

$$\mathfrak{K}^g = -M\sqrt{c^2 - v^2} \cdot \text{Grad}\,\varphi\,, \tag{46b}$$

wo

$$Mc = \int \frac{dV_0 D^m}{\varphi} = \int \frac{dV_0 D_0^m}{\varphi_0} \tag{46c}$$

die schwere Masse des Körpers für den Fall der Ruhe ($v = 0$) bedeutet. In der Tat ist einerseits nach (46b) die Schwerkraft auf den ruhenden Körper gleich dem mit Mc multiplizierten negativen Gradienten des Potentials φ. Andererseits folgt aus (46), wenn in Σ_0 Ruhe herrscht,

$$\Delta\varphi_0 = \text{div grad}\,\varphi_0 = \frac{D_0^m}{\varphi_0}\,;$$

es wird daher, nach dem Satze von Gauß, der Kraftfluß durch eine den Körper einschließende Fläche f_0, welcher die anziehende Masse bestimmt:

$$\int df_0 \frac{\partial\varphi_0}{\partial n} = \int \frac{dV_0 D_0^m}{\varphi_0} = Mc. \tag{46d}$$

Die **gravitierende Masse** Mc, und daher auch M, wird in der zweiten Theorie von **Nordström** als **Konstante**, d. h. als unabhängig von φ, angesehen.

Welche Beziehung besteht nun für ein vollständiges statisches System zwischen der gravitierenden Masse und der Ruhenergie? Die Gleichung (45b) ergibt

$$E_0 = \int dV_0 D_0\,. \tag{47}$$

Mit Rücksicht auf (43a, b) erhält man für die Diagonalsumme des resultierenden Welttensors, da in Σ_0 Gleichgewicht herrscht,

$$D_0 = D_0^m + (\text{grad}\,\varphi_0)^2. \tag{47a}$$

Da ferner identisch gilt

$$\varphi_0\Delta\varphi_0 + (\text{grad}\,\varphi_0)^2 = \text{div}(\varphi_0\,\text{grad}\,\varphi_0)\,,$$

so läßt sich die Feldgleichung (46) auf die Form bringen

$$\text{div}(\varphi_0\,\text{grad}\,\varphi_0) = D_0 \tag{47b}$$

und es folgt aus (47) auf Grund des Satzes von **Gauß**

$$E_0 = \int dV_0 D_0 = \int df_0\,\varphi_0 \frac{\partial\varphi_0}{\partial n}\,, \tag{47c}$$

wo die Integration über eine Fläche zu erstrecken ist, welche das vollständige statische System und sein Schwerefeld ganz einschließt. Auf einer solchen, weit vom System entfernten Fläche ist aber für φ_0 das Potential φ_a der fremden, dem System nicht angehörenden Massen

zu setzen, welches hier konstant ist. Wäre nämlich φ_a auf f_0 nicht konstant, so würde sich dem eigenen das fremde Feld überlagern; die Energie des eigenen Feldes wäre dann nicht von der des fremden zu sondern, und das System könnte nicht als (durch die Fläche f_0) abgeschlossen gelten. Nunmehr folgt aus (47c) und (46d)

$$E_0 = \varphi_a \int df_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial n} = \varphi_a M c. \tag{48}$$

Es ist demnach die gesamte Ruhenergie des vollständigen statischen Systems gleich seiner schweren Masse, multipliziert mit dem äußeren Schwerepotential. Andererseits ist nach dem Satze von der Trägheit der Energie (8a)

$$m_0 = \frac{E_0}{c^2} = \varphi_a \frac{M}{c} \tag{48a}$$

die träge Ruhmasse.

In der zweiten Theorie von Nordström gilt also für ein vollständiges statisches System das Gesetz der Proportionalität von träger und schwerer Masse, wenigstens für die Ruhmassen. Für bewegte Körper ist natürlich das Postulat der Schwere der Energie in der zweiten Theorie Nordströms ebensowenig erfüllt, wie in der ersten. Denn im Ausdruck (46b) der Schwerkraft tritt wiederum der für die Relativitätstheorie charakteristische Wurzelfaktor im Zähler auf, welcher in den Nenner des Energieausdrucks eingeht. Allerdings ist zuzugeben, daß man das Gewicht eines bewegten Körpers nicht mit der Wage bestimmen kann; bei Wägungen gilt somit bei Nordström der Satz von der Schwere der Energie, und demnach auch der Satz von der Erhaltung des Gewichts. Doch hört die strenge Gültigkeit dieser Sätze und somit auch diejenige des Gesetzes der Proportionalität von träger und schwerer Masse auf, wenn die Massen in Bewegung begriffen sind. Bei Pendelmessungen z. B. wären Abweichungen von der Ordnung $(v/c)^2$ zu erwarten, die jedoch selbstverständlich unmeßbar sind.

Wie liegen nun aber die Verhältnisse in einem abgeschlossenen Systeme, welches sich in statistischem Gleichgewicht befindet, z. B. in einem heißen Gase? Die Wärmebewegung der Moleküle bedingt auch hier, den negativen kinetischen Spannungen entsprechend, welche in D^m und daher (vgl. 46d) in den Ausdruck der schweren Masse eingehen, eine Gewichtsabnahme. Diese wird aber ausgeglichen durch die positiven Beiträge, welche die Spannungen in der Gefäßwand zu D^m und damit zum Gewicht liefern. Also lediglich durch eine Kompensation der Beiträge der einzelnen Teile des vollständigen statischen Systems

kommt bei Nordström die Proportionalität von Schwere und Energie zustande. Sie beruht keineswegs auf einer Grundeigenschaft der Materie oder der Energie.

Ein vollständiges System von hinreichend kleinen Abmessungen kann als äquivalent mit einem materiellen Punkte angesehen werden. Die Bewegung in einem gegebenen Schwerefelde ergibt sich dann aus den Lagrangeschen Gleichungen (40a)

$$\frac{d\mathfrak{G}}{dt} = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \varphi} \operatorname{grad} \varphi = \mathfrak{K}^g. \tag{49}$$

Wie der Vergleich mit (46b) lehrt, hat man für die Lagrangesche Funktion zu setzen

$$\mathfrak{L} = -M\varphi \sqrt{c^2 - v^2}. \tag{49a}$$

Diese Lagrangesche Funktion der zweiten Theorie von Nordström geht in diejenige (41a) seiner ersten Theorie über, wenn man an Stelle von φ die Exponentialfunktion $e^{\frac{\varphi}{c^2}}$ setzt. Doch geht durch diese Substitution die Feldgleichung (46) keineswegs in die mit (18) übereinstimmende der ersten Theorie über; die beiden Theorien sind mithin nicht gleichwertig.

Aus der Lagrangeschen Funktion (49a) leiten sich in bekannter Weise Impuls und Energie her:

$$\mathfrak{G} = \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial v} \frac{\mathfrak{v}}{v} = \frac{M\varphi}{\sqrt{c^2 - v^2}} \cdot \mathfrak{v}, \tag{49b}$$

$$E = v \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial v} - \mathfrak{L} = \frac{Mc^2 \varphi}{\sqrt{c^2 - v^2}}. \tag{49c}$$

Durch Einsetzung von (49b) in (49) erhält man die Bewegungsgleichungen materieller Punkte und äquivalenter vollständiger Systeme

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\varphi \mathfrak{v}}{\sqrt{c^2 - v^2}}\right) = -\sqrt{c^2 - v^2} \cdot \operatorname{grad} \varphi. \tag{50}$$

Im statischen Schwerefelde ist die Energie (49c) konstant:

$$\frac{\varphi}{\sqrt{c^2 - v^2}} = \text{Konstans}. \tag{50a}$$

Es läßt sich daher die Bewegungsgleichung auf die Form bringen[31])

$$\frac{d\mathfrak{v}}{dt} = -\left(\frac{c^2 - v^2}{\varphi}\right) \operatorname{grad} \varphi. \tag{50b}$$

Für ein homogenes massefreies Schwerefeld, dessen Kraftlinien der negativen z-Achse parallel sind, ist der Feldgleichung (46) entsprechend zu setzen

$$\varphi = \varphi_0 + gz. \tag{50c}$$

Der freie Fall, von der Ruhelage $z = 0$ aus, in diesem Felde läßt sich auf Grund der Energiegleichung (50a) behandeln, welche ergibt

$$\varphi = \frac{\varphi_0}{c} \cdot \sqrt{c^2 - v^2}. \tag{50d}$$

Man genügt ihr durch

$$z = -\frac{\varphi_0}{g}\left(1 - \cos\left(\frac{gct}{\varphi_0}\right)\right); \tag{51}$$

denn nach (50c) wird

$$\varphi = \varphi_0 \cos\left(\frac{gct}{\varphi_0}\right), \tag{51a}$$

und andererseits ist die Fallgeschwindigkeit

$$v = -\frac{dz}{dt} = c \sin\left(\frac{gct}{\varphi_0}\right), \tag{51b}$$

sodaß (50d) in der Tat erfüllt ist.

G. Nordström[31]) behandelt übrigens auch den schiefen Wurf und die Planetenbewegung; es erweist sich der Flächensatz als gültig. Die Abweichungen von den Gesetzen der klassischen Mechanik sind geringfügig.

In der Theorie von Nordström ist (vgl. 48) die Ruhenergie dem äußeren Schwerepotential proportional. In der Abrahamschen Theorie ergab sich ein ähnliches Verhalten; es war die Ruhenergie (vgl. 21a) proportional der Lichtgeschwindigkeit, welche dort die Rolle des Schwerepotentials spielte. In beiden Theorien wird also die Ruhenergie eines Körpers durch Annäherung fremder Massen verringert. Dagegen zeigt die Ruhmasse in den beiden Theorien ein verschiedenes Verhalten; bei Abraham ist (vgl. 21b) die Ruhmasse umgekehrt proportional zu c, bei Nordström (vgl. 48a) proportional zu φ_a. Bei Abraham wird also durch Annäherung fremder Körper die träge Masse eines Körpers vergrößert, bei Nordström verringert.

Übrigens sollen nach Nordström die Maße von Zeit (τ) und Länge (λ) folgendermaßen vom Schwerepotential abhängen:

$$\tau\varphi = \text{konstans}, \tag{52}$$

$$\lambda\varphi = \text{konstans}, \tag{52a}$$

d. h. es soll der Gang einer transportablen Uhr und die Länge eines transportablen Maßstabes dem Schwerepotential umgekehrt proportional sein. Die lokalen Raum- und Zeitmessungen erlauben es also nicht, das universelle Bezugssystem zu konstruieren, in welchem das Licht sich geradlinig fortpflanzen soll. Diese Auffassung von Raum und Zeit ist wohl kaum mit der Relativitätstheorie Minkowskis zu ver-

einbaren. Doch läßt sie sich zwanglos in die Einstein-Großmannsche „verallgemeinerte Relativitätstheorie“ einordnen, wie A. Einstein und A. D. Fokker[34]) gezeigt haben.

Auf Nordströms fünfdimensionale Deutung[33])[37]) seiner Theorie einzugehen, müssen wir uns hier versagen.

F. Theorie von Kretschmann.

Unter den neuesten relativistischen Gravitationstheorien verdient diejenige von E. Kretschmann[36]) eine, wenn auch nur kurze, Erwähnung. Diese Theorie ist den Skalartheorien zuzuzählen, da sie annimmt, daß die Schwerkraft durch den Gradienten eines „Ätherdruckes“ p bestimmt sei, welcher im Vakuum der Gleichung genügt

$$\square p = 0.$$

Die Materie soll aus Elementartropfen bestehen, welche den von E. Lamla in seiner Inauguraldissertation, „Über die Hydrodynamik des Relativitätsprinzips“, aufgestellten Zustandsgleichungen „idealer Flüssigkeiten kleinster Zusammendrückbarkeit und Ausdehnbarkeit“ gehorchen. Diese Tropfen sollen sich wirbelfrei bewegen und je eine positive elektrische Elementarladung tragen. Die für die anziehende Masse maßgebende Gradientendivergenz von p im Innern der Tropfen ergibt sich proportional dem Quadrate ihrer Beschleunigung. Andererseits ist die angezogene Masse eines Körpers proportional der Volumsumme seiner Elementartröpfchen. Um die Proportionalität der angezogenen, anziehenden und trägen Masse zu erzielen, nimmt der Verfasser an, daß die Tröpfchen nicht nur gleichartig sind, sondern sich auch mit gleicher mittlerer Geschwindigkeit und Beschleunigung bewegen; dann werden allerdings alle drei Massen einfach der Zahl der Teilchen proportional. Daß sich ein solches Energiegleichgewicht der Elementartropfen herstellt, deutet der Autor in Anlehnung an A. Korn und H. A. Lorentz durch einen universellen Strahlungs- bzw. Schwingungszustand, welcher die Störungen des Energiegleichgewichts immer wieder ausgleichen soll.

Es springt der Gegensatz zwischen dieser Theorie und den übrigen hier erörterten Gravitationstheorien in die Augen. Jene führen lediglich mechanische und energetische Größen ein; denn auch die Lichtgeschwindigkeit ist eine Größe der relativistischen Mechanik. Die Theorie von Kretschmann dagegen beruht auf ganz speziellen Vorstellungen, die schließlich für das Ergebnis fast ohne Belang sind; denn nicht die besonderen Eigenschaften, sondern allein die Zahl der

Teilchen kommt für die Ableitung der Proportionalität von träger und schwerer Masse in Betracht.

III. Tensortheorien.

A. Einsteins Theorie des statischen Schwerefeldes.

In I C haben wir von den Beziehungen zwischen Schwere, Trägheit und Energie gesprochen, und von der Notwendigkeit, ihnen im Weltbilde der modernen Physik einen Platz anzuweisen. Diese Beziehungen bildeten auch den Ausgangspunkt der Untersuchungen von A. Einstein.

In seiner ersten Arbeit[5]) legt Einstein die sogenannte Äquivalenzhypothese zugrunde: „Es besteht Gleichwertigkeit zwischen zwei Bezugssystemen, von denen das eine in einem homogenen Schwerefelde ruht, das andere in einem schwerelosen Felde gleichförmig beschleunigt ist". In der gewöhnlichen Mechanik besteht in der Tat eine solche Gleichwertigkeit, da die Trägheitskraft bei gleichförmiger Beschleunigung einer konstanten Schwerkraft äquivalent ist; die Äquivalenzhypothese ergibt hier die Identität der trägen und der schweren Masse. Es ist aber fraglich, ob die Äquivalenzhypothese sich auch für andere physikalische Vorgänge aufrecht erhalten läßt, namentlich für diejenigen, welche dem Relativitätsprinzip von 1905 genügen; wäre dieses der Fall, so würde aus ihr und aus dem in jener Theorie gültigen Satze von der Trägheit der Energie ohne weiteres der Satz von der Schwere der Energie folgen. Ohne nun eine kritische Untersuchung darüber anzustellen, ob sein früheres Relativitätsprinzip mit der neuen Äquivalenzhypothese vereinbar sei, verknüpft Einstein jene beiden Gedankenketten und gelangt so zu den folgenden bemerkenswerten Ergebnissen:

Das Schwerepotential beeinflußt die Lichtgeschwindigkeit; entsprechen den Potentialwerten φ, φ_0 die Lichtgeschwindigkeiten c, c_0, so soll sein

$$c = c_0\left(1 + \frac{\varphi - \varphi_0}{c^2}\right). \tag{53}$$

Hieraus folgt, durch Anwendung des Huygensschen Prinzipes, eine Krümmung der an der Sonnenoberfläche vorbeigehenden Lichtstrahlen; die gesamte Ablenkung eines solchen Strahles würde 0,83 Bogensekunden betragen, um welche die Winkeldistanz des Sternes vom Sonnenmittelpunkt vergrößert erscheint. Einstein hält es für möglich, gelegentlich einer Sonnenfinsternis diese Ablenkung festzustellen.

Ferner ändert das Schwerepotential die Frequenz periodischer Vorgänge nach Maßgabe der folgenden Formel

$$\frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0} = \frac{\varphi_0 - \varphi}{c^2}. \tag{53a}$$

Bezieht sich φ auf die Sonnenoberfläche, φ_0 auf die Erde, so ist die rechte Seite gleich $2 \cdot 10^{-6}$. Es soll also die Frequenz ν der Lichtschwingungen an der Sonnenoberfläche etwas kleiner sein, als die Frequenz ν_0 der nämlichen Spektrallinie einer irdischen Lichtquelle, d. h. die Sonnenlinien sollen, verglichen mit den irdischen, nach der rechten Seite des Spektrums verschoben erscheinen. Die Astrophysiker haben in der Tat Verschiebungen der Fraunhoferschen Linien in diesem Sinne gefunden, sie aber meist auf Druckwirkungen zurückgeführt.

In jener ersten Arbeit hatte Einstein den Einfluß des Schwerefeldes auf die Strahlungserscheinungen untersucht, ohne indessen den gefundenen Zusammenhang von Schwerepotential und Lichtgeschwindigkeit für die Theorie des Schwerefeldes selbst zu verwerten. Erst nach Veröffentlichung der ersten Mitteilungen Abrahams wandte auch Einstein sich dem Gravitationsprobleme zu[11]. Er ging dabei wiederum von der Äquivalenzhypothese aus, und leitete die Bewegungsgleichungen (29, 29b) materieller Punkte in statischen Schwerefeldern ab. Auch schloß er aus jener Hypothese, daß die Lichtgeschwindigkeit c in massefreien statischen Feldern der Laplaceschen Gleichung genügen müsse. Kurz darauf[12] jedoch überzeugte er sich davon, daß man, um Widersprüchen gegen den Impulssatz zu entgehen, nicht für c, sondern für $\sqrt{c}$ die Laplacesche Gleichung anzusetzen hat, und daß somit die Äquivalenzhypothese keine sichere Grundlage für die Theorie des Schwerefeldes ist. So ergab sich die Notwendigkeit einer Neubegründung der Theorie. M. Abraham (II C) stellte den Satz von der Schwere der Energie an die Spitze seiner zweiten Theorie und leitete aus ihm die Feldgleichungen und die Bewegungsgleichungen ab. Für statische Felder stimmt diese Theorie mit der Einsteinschen überein. Der wesentliche Unterschied tritt erst bei der Ausdehnung auf zeitlich veränderliche Felder hervor. Die Abrahamsche Theorie sieht auch solche Felder noch als durch die vier Ableitungen der Lichtgeschwindigkeit allein bestimmt an, während die Einsteinsche Theorie das dynamische Feld aus einem Tensorpotential ableitet.

B. Die verallgemeinerte Relativitätstheorie von A. Einstein und M. Großmann.

Den Grundgedanken der Tensortheorie des Gravitationsfeldes kann

man etwa folgendermaßen begreifen. Die Energiedichte, welche im statischen Felde die Gradientendivergenz des Schwerepotentials bestimmt, spielt in der Relativitätstheorie lediglich die Rolle einer Komponente des resultierenden Welttensors T; ihr ordnen sich neun andere Tensorkomponenten zu, welche den Energiestrom und die Spannungen kennzeichnen. Die Tensortheorie nimmt an, daß, wie die Energiedichte (T_{44}), so auch die übrigen neun Tensorkomponenten $T_{\mu\nu}$ ($\mu, \nu = 1, 2, 3, 4$) Schwerefelder erregen, deren Potentiale $g_{\mu\nu}$ ihrerseits einen Zehnertensor bilden. Unter Einführung eines solchen Tensorpotentiales sucht sie den Differentialgleichungen des Gravitationsfeldes eine dem Schema des Relativitätsprinzipes entsprechende Form zu geben. Daß es als möglich erscheint, Tensortheorien der Gravitation in den Rahmen der Minkowskischen Raumzeitauffassung einzufügen, hat G. Mie gezeigt[28]. Die von A. Einstein und M. Großmann[24]) entworfene Gravitationstheorie jedoch durchbricht den Rahmen der früheren Relativitätstheorie, indem sie jene tensoriellen Potentiale $g_{\mu\nu}$ eng mit einer verallgemeinerten relativistischen Raumzeitlehre verknüpft.

In Minkowskis vierdimensionaler Darstellung der Relativitätstheorie war das Quadrat des vierdimensionalen Abstandes zweier benachbarter Raumzeitpunkte durch die folgende quadratische Differentialform gegeben:

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2 dt^2, \tag{54}$$

in der c, die Lichtgeschwindigkeit, konstant war. Im statischen Schwerefelde soll nach Einstein für den „natürlichen Abstand" ds zweier benachbarter Weltpunkte der nämliche Ausdruck (54) gelten, wo aber c eine Funktion von x, y, z ist. Seine Übertragung auf den allgemeinen Fall des dynamischen Schwerefeldes würde indessen eine Bevorzugung der Zeitkoordinate ($x_4 = t$) vor den Raumkoordinaten ($x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$) bedeuten, welche mit den relativistischen Ideen über Raum und Zeit unvereinbar wäre. Es liegt nahe, die spezielle quadratische Form (54) durch die allgemeinste homogene Funktion zweiten Grades der Koordinatendifferentiale zu ersetzen:

$$ds^2 = \sum_{\mu\nu} g_{\mu\nu} dx_\mu dx_\nu \quad (\mu, \nu = 1, 2, 3, 4). \tag{55}$$

Diesen Ansatz machen E. und G. für den natürlichen Abstand zweier benachbarter Weltpunkte. Das System der zehn Koeffizienten $g_{\mu\nu}$ der Form (55) bildet einen Welttensor, der eben mit dem Tensorpotential des dynamischen Schwerefeldes identisch sein soll, ähnlich wie im statischen Felde c das Schwerepotential bestimmt.

Die natürliche Länge eines transportablen, unendlich kleinen Maßstabes ist, nach (55), nicht durch die Koordinatendifferenzen dx_1, dx_2, dx_3 seiner Endpunkte allein bestimmt; es gehen vielmehr die sechs Potentiale ein:

$$g_{11},\ g_{22},\ g_{33},\ g_{12}=g_{21},\ g_{23}=g_{32},\ g_{31}=g_{13},$$

und zwar in einer von der Richtung des Maßstabes abhängigen Weise. Das bedeutet, daß anscheinend starre Körper im Schwerefelde gedehnt und verzerrt werden. Auch das Zeitmaß wird (dieses schon im statischen Felde) durch das Schwerepotential g_{44} beeinflußt, derart, daß der mit Hilfe einer transportablen Uhr zu messende natürliche Abstand zweier benachbarter Zeitpunkte von dem Differential dx_4 der Zeitkoordinate verschieden ist. Die Koordinaten x_1, x_2, x_3, x_4 besitzen demnach keine unmittelbare physikalische Bedeutung. Um aus ihren Differentialen die natürlichen Abstände benachbarter Raumzeitpunkte zu bestimmen, müssen die Werte der zehn Schwerepotentiale $g_{\mu\nu}$ bekannt sein. Was übrigens die drei Potentiale

$$g_{14}=g_{41},\ g_{24}=g_{42},\ g_{34}=g_{43}$$

anbelangt, so treten diese z. B. auf, wenn das Bezugssystem im statischen Schwerfelde rotiert, und bestimmen dann die Geschwindigkeit des betreffenden Punktes. Das gesamte System der $g_{\mu\nu}$ kennzeichnet einen Deformationszustand des vierdimensionalen Raumes.

Wie sich der invarianten Differentialform (54) die Gruppe der vierdimensionalen Drehungen (Lorentzschen Transformationen) zuordnete, und damit die Vektorrechnung der Minkowskischen Relativitätstheorie, so entspricht der Invarianz der allgemeineren Differentialform (55) eine allgemeinere Gruppe von Transformationen. Das Studium des Verhaltens der verschiedenen geometrischen Größen (Vektoren, Tensoren) gegenüber diesen Transformationen bildet die mathematische Grundlage der „verallgemeinerten Relativitätstheorie". Die Verfasser des „Entwurfes" fanden die notwendigen mathematischen Hilfsmittel bereits ausgearbeitet vor in der von G. Ricci und T. Levi-Civita herrührenden „absoluten Differentialrechnung". Auf ihr fußend, stellt M. Großmann im zweiten Teile des Entwurfes die Grundbegriffe der vierdimensionalen Vektorrechnung dar, welche jener allgemeinen Transformationsgruppe entspricht. Es ist hier nicht der Ort, auf die mathematische Seite des „Entwurfes" einzugehen; doch mag bemerkt werden, daß Großmann die „Vierervektoren" der gewöhnlichen Relativitätstheorie als „Tensoren ersten Ranges" bezeichnet, während er unter „Tensoren zweiten Ranges" die von uns „Tensoren" schlechtweg genannten Größen versteht.

Im ersten, von A. Einstein bearbeiteten, physikalischen Teile des „Entwurfes" werden die Bewegungsgleichungen materieller Punkte, in allgemein kovarianter Gestalt, aus dem Hamiltonschen Prinzip

$$\delta \int ds = 0 \tag{56}$$

abgeleitet. Die Schwerkraft erscheint als abhängig von den vierzig Ableitungen der zehn Potentiale $g_{\mu\nu}$; dabei werden allerdings die sogenannten „Scheinkräfte der Relativbewegung" mit zu den Schwerkräften gerechnet.

Ebenso wie die Bewegungsgleichungen werden auch die Differentialgleichungen des elektromagnetischen Feldes in eine allgemeine kovariante Form gebracht. Doch gelingt es nicht, allgemein kovariante Gleichungen des Gravitationsfeldes anzugeben. Die von Einstein aufgestellten Feldgleichungen lauten folgendermaßen:

$$\sum_{\alpha\beta\mu} \frac{\partial}{\partial x_\alpha}\left(\sqrt{-g}\,\gamma_{\alpha\beta}\, g_{\sigma\mu} \frac{\partial \gamma_{\mu\nu}}{\partial x_\beta}\right) = S^m_{\sigma\nu} + S^g_{\sigma\nu}. \tag{57}$$

Dabei bedeuten: g die Determinante der $g_{\mu\nu}$, $\gamma_{\mu\nu}$ die durch g geteilte, dem Elemente $g_{\mu\nu}$ adjungierte Unterdeterminante. Rechts stehen Größen, die lineare Funktionen der Komponenten des materiellen Tensors T^m und des Gravitationstensors T^g sind:

$$S^m_{\sigma\nu} = \sqrt{-g}\cdot \sum_\mu g_{\sigma\mu} T^m_{\mu\nu}, \tag{57a}$$

$$S^g_{\sigma\nu} = \sqrt{-g}\cdot \sum_\mu g_{\sigma\mu} T^g_{\mu\nu}. \tag{57b}$$

Stellt man die Ausdrücke der $S^g_{\sigma\nu}$:

$$S^g_{\sigma\nu} = \sqrt{-g}\cdot\left\{\sum_{\beta\tau\varrho} \gamma_{\beta\nu} \frac{\partial g_{\tau\varrho}}{\partial x_\sigma}\frac{\partial \gamma_{\tau\varrho}}{\partial x_\beta} - \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta\tau\varrho} \delta_{\sigma\nu}\gamma_{\alpha\beta}\frac{\partial g_{\tau\varrho}}{\partial x_\alpha}\frac{\partial \gamma_{\tau\varrho}}{\partial x_\beta}\right\}, \tag{57c}$$

(in denen $\delta_{\sigma\nu} = 1$ für $\sigma = \nu$, $\delta_{\sigma\nu} = 0$ für $\sigma \neq \nu$ zu setzen ist), auf die linke Seite von (57), so ergeben sich für die zehn Größen $\gamma_{\mu\nu}$ bzw. $g_{\mu\nu}$ zehn partielle Differentialgleichungen zweiter Ordnung, in deren rechte Seiten die Komponenten des materiellen Tensors T^m als felderregende Größen eingehen; besteht ein elektromagnetisches Feld, so sind natürlich die Komponenten des elektromagnetischen Tensors T^e in derselben Weise einzuführen.

Was nun die invariantentheoretischen Eigenschaften seiner Gravitationsgleichungen anbelangt, so scheint Einstein bei der Abfassung des Entwurfes noch gehofft zu haben, Kovarianz, wenn auch nicht für die allgemeinste der Form (55) sich zuordnende Gruppe von Transformationen, so doch für eine Beschleunigungstransformationen umfassende Gruppe erreichen zu können; dadurch sollte seine frühere

„Äquivalenzhypothese“ mathematisch gestützt werden. In seinem Wiener Vortrag[27]) dagegen gibt er als wahrscheinlich, und später[29]) sogar als sicher an, daß jene Feldgleichungen nur bezüglich linearer Transformationen kovariant seien. Neuerdings jedoch konnte er, mit Hilfe von M. Großmann, nachweisen[35]), daß nur die Erhaltungssätze des Impulses und der Energie es sind, welche die Mannigfaltigkeit der „berechtigten“ Transformationen einschränken. Diese Sätze, die wir symbolisch durch

$$\mathrm{Div}\,(T^m + T^g) = 0$$

dargestellt haben, schreiben sich in der verallgemeinerten Relativitätstheorie, bei Einführung der Größen (57a, b):

$$\sum_\nu \frac{\partial}{\partial x_\nu}\left(S^m_{\sigma\nu} + S^g_{\sigma\nu}\right) = 0. \tag{58}$$

Die vier Gleichungen ergeben, im Verein mit den Feldgleichungen (57), vier partielle Differentialgleichungen dritter Ordnung

$$\sum_{\alpha\beta\mu\nu} \frac{\partial^2}{\partial x_\nu \partial x_\alpha}\left(\sqrt{-g}\,\gamma_{\alpha\beta}\, g_{\sigma\mu}\, \frac{\partial \gamma_{\mu\nu}}{\partial x_\beta}\right) = 0. \tag{58a}$$

Nur solche Koordinatensysteme sind zulässig, welche durch diesem Gleichungssysteme genügende $g_{\mu\nu}$ gekennzeichnet sind; nur Transformationen, welche solche „angepaßte“ Bezugssysteme ineinander überführen, sind „berechtigt“. Für alle berechtigten Transformationen nun erweisen sich[35]) die Feldgleichungen (57) als kovariant. Eine Kovarianz in weiterem Sinne kann wohl nicht gefordert werden.

Erscheint somit vom mathematischen Standpunkte aus die Frage als erledigt, so wird der Physiker doch wünschen, einen Einblick in den Umfang der Gruppe der „berechtigten“ Transformationen zu gewinnen. Enthalten dieselben, außer den linearen, noch andere reelle Transformationen? Und kommt diesen eine physikalische Bedeutung, etwa als Beschleunigungs- oder Drehungstransformationen, zu? Nur in diesem Falle dürfte man von einer „verallgemeinerten Relativitätstheorie“ in dem Sinne sprechen, daß die Gleichberechtigung verschiedener Bezugssysteme, welche das Relativitätsprinzip von 1905 für translatorisch gegeneinander bewegte Systeme postulierte, nunmehr auf solche Systeme ausgedehnt wird, die gegeneinander in beschleunigter oder in rotierender Bewegung begriffen sind. Eine solche Erweiterung der Bewegungsrelativität scheint nicht zu gelingen.

Aber auch die physikalische Bedeutung der Kovarianz bezüglich linearer Transformationen wird im „Entwurfe“ nicht genügend erläutert.

Nach G. Mie[28]) formuliert sie folgenden Satz: „Die beobachtbaren Naturgesetze hängen nicht von den absoluten Werten der Schwerepotentiale $g_{\mu\nu}$ am Orte des Beobachters ab. Daß dieser „Satz von der Relativität des Gravitationspotentials“ in seiner eigenen Theorie (II D) gilt, hatte G. Mie schon früher dargetan[21]). Doch bleiben in Mies auf der Minkowskischen Raumzeitlehre aufgebauter Theorie auch im Schwerefelde die Raum- und Zeitmaße, sowie die Abmessungen und die Schwingungszeiten der Elementarteilchen ungeändert; bei Einstein dagegen — und auch bei Nordström (II E) — wird die Unabhängigkeit der physikalischen Vorgänge von den Potentialwerten nur dadurch erreicht, daß mit den Längen und Zeiteinheiten die Abmessungen und die Schwingungsperioden der Atome und der Elektronen von den Schwerepotentialen $g_{\mu\nu}$ abhängen.

A. Einstein legt auf den Umstand, daß seine Gravitationsgleichungen gegenüber linearen orthogonalen Substitutionen kovariant sind, so großen Wert, daß er in seinem Wiener Referat[27]) Theorien, deren Feldgleichungen eine solche Kovarianz nicht zukommt, glaubte unerwähnt lassen zu dürfen. Die Bedeutung dieser Transformationsgruppe beruht darauf, daß sie die Lorentzschen Transformationen enthält; die Kovarianz ihnen gegenüber brachte in der früheren Relativitätstheorie die Gleichberechtigung translatorisch gegeneinander bewegter Bezugssysteme zum Ausdruck. Ist dies nun auch in der „verallgemeinerten Relativitätstheorie“ der Fall? Bedingt es die Kovarianz der Feldgleichungen gegenüber linearen orthogonalen Transformationen, daß in einem endlichen Systeme gegeneinander gravitierender Körper der Ablauf der relativen Bewegungen durch eine gleichförmige Translation des ganzen Systems nicht geändert wird? Daß dem so sei, ist bisher nicht bewiesen worden. Ein solcher Beweis dürfte auch schon aus dem Grunde sich nicht führen lassen, weil der Begriff der „gleichförmigen Bewegung“ eines endlichen Systems in der neuen Relativitätstheorie völlig in der Luft schwebt. Denn da die „natürliche“ Raum- und Zeitmessung durch die lokalen Potentialwerte beeinflußt wird, so werden Beobachter an verschiedenen Orten im Schwerefelde demselben materiellen Punkte verschiedene Geschwindigkeiten zuschreiben. Nur für ein unendlich kleines Gebiet des vierdimensionalen Raumes — d. h. für ein solches, in welchem die Potentiale $g_{\mu\nu}$ als konstant gelten können — ist die „Geschwindigkeit“ überhaupt definiert. Vermutlich dürfte nur innerhalb eines solchen infinitesimalen Gebietes die Kovarianz der Gravitationsgleichungen gegenüber orthogonalen linearen Transformationen im Sinne einer Gleichberechtigung gegeneinander

bewegter Bezugssysteme zu deuten sein. Wenn aber in Einsteins Theorie für endliche Systeme gravitierender Massen keine Bewegungsrelativität mehr besteht, mit welchem Rechte legt er dann dem formalen Anschluß an die frühere Relativitätstheorie eine so große Wichtigkeit bei?

Wie man sieht, verallgemeinert zwar die neue Relativitätstheorie die Begriffe von Raum und Zeit, sie schränkt aber dafür die Bewegungsrelativität auf unendlich kleine raumzeitliche Gebiete ein. Darum kann man auch ihren Bemühungen, eine Relativität bezüglich rotierender oder beschleunigter Bewegungen zu erzielen, keinen Erfolg versprechen. Denn da in die $g_{\mu\nu}$ die Geschwindigkeiten des Bezugssystems eingehen, so ist ein raumzeitliches Gebiet nur dann als unendlich klein zu betrachten, wenn in ihm die Geschwindigkeit räumlich und zeitlich konstant ist. Es hat daher keinen Sinn, von einer drehenden oder von einer beschleunigenden Bewegung eines „unendlich kleinen Gebietes" zu reden, und etwa zu behaupten, die „Äquivalenzhypothese gelte im unendlich kleinen".

In welchem Umfange gilt in der Einstein-Großmannschen Gravitationstheorie der Satz von der Schwere der Energie? Die Feldgleichungen (57) lassen erkennen, daß die Größen $S_{\sigma\nu}$, nach (57a, b) lineare Funktionen der Komponenten $T_{\mu\nu}$ des resultierenden Welttensors, es sind, die das Schwerefeld erregen. Für die Schwerkräfte, welche ein Körper ausübt und erfährt, sind demnach die Volumintegrale dieser Tensorkomponenten maßgebend:

$$\int dV\, T_{\mu\nu} = m_{\mu\nu}. \tag{59}$$

Man hat also, wenn es sich um einen bewegten und gespannten Körper handelt, im allgemeinen zehn „Massen" $m_{\mu\nu}$ zu unterscheiden. Auch gibt es zehn „Schwerkräfte", die sich aus den zehn Potentialen $g_{\mu\nu}$ ableiten. Bringt man Körper von verschiedenem Spannungs- und Bewegungszustand in denselben Weltpunkt eines veränderlichen Schwerefeldes, so haben die Resultierenden der an ihnen angreifenden Schwerkräfte im allgemeinen verschiedene Richtungen, und ihre Beträge hängen nicht von der Energie der Körper allein, sondern von allen zehn $m_{\mu\nu}$ ab.

Dieser verwickelte Mechanismus vereinfacht sich zum Glück dadurch, daß im Verhältnis zu der aus g_{44} abgeleiteten Schwerkraft die übrigen neun Schwerkräfte, und im Verhältnis zu der durch die Energie bestimmten Masse m_{44} die übrigen neun Massen sehr klein sind. Insbesondere für „statisch vollständige Systeme" (II E) sind alle

Massen (59) bis auf m_{44} gleich null, und nur die an ihr angreifende Schwerkraft bleibt wirksam. Für die gravitierende Masse vollständiger statischer Systeme ist also ihre Gesamtenergie allein maßgebend. Ähnlich wie in der zweiten Theorie Nordströms kommt dieses Ergebnis durch eine Kompensation der Kräfte zustande, welche auf die verschiedenen Teile des Systems wirken; es läßt sich wie dort auf abgeschlossene Systeme übertragen, die sich in statistischem Gleichgewicht befinden.

Man betrachte z. B. ein heißes Gas, das in einen Zylinder eingeschlossen ist. Auf die einzelnen Moleküle des Gases wirken Kräfte, die weder dem Betrage nach der Energie des Moleküls proportional sind, noch der Richtung nach genau mit der Vertikalen übereinstimmen. Doch setzen sich diese auf die Moleküle des Gases und auf die Volumenelemente des Zylinders wirkenden Schwerkräfte zu einer Resultierenden zusammen, deren zeitlicher Mittelwert der gesamten Energie proportional und vertikal gerichtet ist. Die Beziehungen zwischen Schwere und Energie bzw. Trägheit werden demnach durch die Einsteinsche Tensortheorie in demselben Umfange dargestellt, wie durch die Nordströmsche Skalartheorie. Doch wird man wohl G. Mie[28]) beipflichten müssen, wenn er leugnet, daß in diesen Theorien eine „physikalische Wesensgleichheit" der schweren und der trägen Masse zum Ausdruck kommt.

In seiner eingehenden Kritik der Theorie von Einstein sucht G. Mie[28]) nachzuweisen, daß die Proportionalität von schwerer Masse und Energie für vollständige statische Systeme dort nur durch gewisse besondere Annahmen zustande komme, die einander übrigens widersprechen sollen. In seiner Entgegnung[29]) glaubt Einstein — ohne die einzelnen Einwände Mies zu widerlegen — jene Widersprüche darauf zurückführen zu können, daß Mie nur die Kovarianz gegenüber Lorentzschen Transformationen fordere und damit „bevorzugte Bezugssysteme" einführe. Daß, wie Einstein dort behauptet, zur Begründung seiner Theorie „irgendwelche speziellen Annahmen nicht benutzt werden", erscheint nicht glaubhaft. In einer soeben erschienenen zusammenfassenden Darstellung[38]) der „allgemeinen Relativitätstheorie" leitet Einstein die Differentialgesetze seiner Gravitationstheorie aus einem Variationsprinzipe ab, auf Grund gewisser Spezialisierungen, deren physikalische Bedeutung allerdings nicht erläutert wird.

Die Integration der Feldgleichungen (57) ist außerordentlich schwer; Erfolg verspricht nur die Methode der sukzessiven Annäherungen. Dabei wird man meist diejenige Lösung, die das Feld

als statisches betrachtet, als erste Annäherung ansehen. Hier wird die Einsteinsche Theorie mit der zweiten Theorie von Abraham identisch; daher bleibt z. B. die in (II C) gegebene Lösung des Kugelproblems auch hier gültig.

In seinem Wiener Vortrag[27]) geht A. Einstein von den Normalwerten der $g_{\mu\nu}$ als erste Näherung aus:

$$g_{11} = g_{22} = g_{33} = 1, \; g_{44} = -c^2, \; g_{\mu\nu} = 0 \text{ für } \mu \neq \nu;$$

er sieht die Abweichungen $\overset{*}{g}_{\mu\nu}$ von diesen Normalwerten als Größen erster Ordnung an, und gelangt, indem er Größen zweiter Ordnung vernachlässigt, zu den folgenden Differentialgleichungen:

$$\Box \overset{*}{g}_{\mu\nu} = T^m_{\mu\nu}. \tag{60}$$

Für inkohärente Massenbewegungen ist unter den Komponenten des materiellen Tensors T^m die letzte (T^m_{44}) die wichtigste; sie bestimmt das Potential $\overset{*}{g}_{44} = \Phi^g$. Dann folgen die Komponenten T^m_{14}, T^m_{24}, T^m_{34}, die von erster Ordnung in v/c sind; diese bestimmen die Potentiale $\overset{*}{g}_{14}$, $\overset{*}{g}_{24}$, $\overset{*}{g}_{34}$, welche man als Komponenten eines Raumvektors $-\frac{1}{c}\mathfrak{A}^g$ ansehen kann. Die übrigen Komponenten von T^m sind von zweiter Ordnung in v/c. Vernachlässigt man Größen dieser Ordnung, so braucht man nur jene vier Potentiale zu berücksichtigen und erhält für sie die Differentialgleichungen

$$\Box \Phi^g = c^2 \mu, \tag{60a}$$

$$\Box \mathfrak{A}^g = c^2 \mu \cdot \frac{\mathfrak{v}}{c}. \quad (\mu \text{ Massendichte}) \tag{60b}$$

Hier springt nun die Analogie zur Elektrodynamik in die Augen. Die Feldgleichungen (60a, b) stimmen bis auf das Vorzeichen mit denjenigen überein, denen in der Elektronentheorie die „elektromagnetischen Potentiale“, das skalare (Φ) und das vektorielle ($\mathfrak{A}$), zu genügen haben. In dieser Annäherung führt also die Einstein-Großmannsche Tensortheorie des Gravitationsfeldes zu den nämlichen Ergebnissen wie die in (I A) skizzierte Vektortheorie. Auch was den Ausdruck der Schwerkraft pro Masseneinheit anbelangt, besteht eine weitgehende Analogie. Einstein erhält:

$$\mathfrak{F}^g = -\frac{1}{2}\operatorname{grad}\Phi^g - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}^g}{\partial t} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}, \operatorname{curl}\mathfrak{A}^g]. \tag{61}$$

Dieser Ausdruck stimmt mit demjenigen (1) der Vektortheorie überein:

$$\mathfrak{F}^g = \mathfrak{E}^g + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\,\mathfrak{H}^g], \tag{61a}$$

wenn gesetzt wird:

$$\mathfrak{E}^g = -\frac{1}{2}\,\mathrm{grad}\,\Phi^g - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{A}^g}{\partial t}, \tag{61b}$$

$$\mathfrak{H}^g = \mathrm{curl}\,\mathfrak{A}^g. \tag{61c}$$

Die Formeln (61b, c) sind, von dem Faktor $^1/_2$ im Gradienten von Φ^g abgesehen, mit den wohlbekannten Formeln identisch, welche die beiden Vektoren des elektromagnetischen Feldes aus den elektromagnetischen Potentialen ableiten.

Soweit die durchgeführte Annäherung genügt, ist die Einstein-Großmannsche Gravitationstheorie der Vektortheorie verwandt. Wie dort treten, hervorgerufen durch Beschleunigung eines Körpers, induzierte Gravitationskräfte an benachbarten Massen auf, Kräfte, die im Sinne der Beschleunigung wirken. Der Existenz dieser induzierten Schwerkräfte legt Einstein eine große Wichtigkeit bei, im Zusammenhange mit der sogenannten „Hypothese von der Relativität der Trägheit".

Diese schon von E. Mach vertretene Hypothese besagt, die Trägheit eines Körpers sei nur durch die Relativbeschleunigung gegen die Gesamtheit der übrigen Körper bedingt. Trifft diese Hypothese zu, so wird die träge Masse eines Körpers von seiner Lage in bezug auf die übrigen Körper abhängen. Das ist nun in der Theorie von Einstein der Fall, denn die Ruhmasse

$$m_0 = \frac{M}{c} \quad (M \text{ Massenkonstante})$$

ist der Lichtgeschwindigkeit c umgekehrt proportional, deren Wert sich im statischen Schwerefelde durch Annäherung fremder Massen verringert. Die Trägheit des Körpers wird also durch Anhäufung von Massen in seiner Nähe erhöht; durch diesen Umstand glaubt sich Einstein berechtigt, die Trägheit im Sinne jener Relativitätshypothese als durch die Anwesenheit der übrigen Massen bedingt anzusehen.

Diese Überlegung verliert indessen an überzeugender Kraft, wenn man ausrechnet, um wieviel c durch die Massen der Himmelskörper verringert und damit m_0 vergrößert wird. Die Sonnenmasse bringt an ihrer Oberfläche eine relative Veränderung des c von der Ordnung 10^{-6} hervor, die dann angenähert umgekehrt proportional der Entfernung vom Sonnenmittelpunkt abnimmt. Damit aber die Masse eines materiellen Punktes als bedingt durch das Vorhandensein der übrigen Materie gelten könne, müßte bei Entfernung dieser Materie seine Masse verschwinden. Die zu diesem Zwecke aus der Umgebung des Punktes fortzuschaffende Masse wäre nun millionenfach größer als die

Sonnenmasse. Es läßt sich demnach die Hypothese der Relativität der Trägheit vom Standpunkte der Einsteinschen Theorie nur dann rechtfertigen, wenn man außer den Massen der sichtbaren Körper noch verborgene Massen annimmt. Damit verliert aber jene Hypothese jeden faßbaren physikalischen Sinn. Ob man das Bezugssystem in „verborgenen Massen", ob man es im „Äther" oder in einem „Körper α" verankert, das kommt auf dasselbe heraus.

Bei gegenseitiger Annäherung zweier Körper A und B wachsen ihre trägen Massen. Doch soll nach der Hypothese der Relativität der Trägheit dieser Massenzuwachs nicht zur Geltung kommen, wenn A und B gemeinsam beschleunigt werden. Ja der Trägheitswiderstand des Systems der beiden Körper soll sogar gemäß dem Satz von der Trägheit der Energie kleiner sein als die Summe der trägen Massen der beiden voneinander entfernten Körper; denn die Energie des Systems nimmt bei der Annäherung der beiden Körper ab. Hier greifen nun die von der zeitlichen Änderung des Vektorpotentiales $\mathfrak{A}^g$ herrührenden induzierten Schwerkräfte ein, welche die Körper A und B bei ihrer Beschleunigung aufeinander ausüben; durch sie werden die zusätzlichen Trägheitskräfte überkompensiert, so daß die träge Masse des Systems $A + B$ kleiner wird als die Summe der trägen Massen der Körper A und B.

In dem Umstande, daß sich die Hypothese der Relativität der Trägheit in seine Theorie einfügt, erblickt Einstein einen wesentlichen Vorzug dieser Tensortheorie vor den Skalartheorien; denn in ihnen fehlt das Vektorpotential $\mathfrak{A}^g$, aus welchem die induzierten Kräfte sich ableiten. Doch sahen wir, daß auch in der Einstein-Großmannschen Theorie jene kühne Hypothese Machs keine quantitativ ausreichende Grundlage findet, es sei denn, daß man sich auf verborgene Massen beruft. In Anbetracht der enormen Komplikation, welche die Verzehnfachung der Zahl der Schwerepotentiale und die Verzerrung der vierdimensionalen Welt mit sich bringt, wird man wohl aus Gründen der Machschen „Ökonomie des Denkens" die Skalartheorien bevorzugen, solange als die Vermutung, es gäbe zehn Schwerkräfte statt einer einzigen, von der Erfahrung nicht gestützt wird.

Mailand, Dezember 1914.

(Eingegangen 15. Dezember 1914.)

Besprechungen.

L. Wöhler, Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie mit einer Skizzierung der organischen Chemie als Anhang. Leipzig, S. Hirzel. 1914. Geh. M. 4.60, geb. M. 5.60

Der Zweck, den dieses Lehrbuch verfolgt, ist der, solchen Studierenden der technischen Hochschulen und Universitäten, die Chemie nur als Hilfswissenschaft betreiben, als kurzes Repetitorium neben der Vorlesung zu dienen. Es scheint in genetischem Zusammenhang mit dem Artikel „Anorganische Chemie", den C. Engler und L. Wöhler in Hinnebergs Werk „Die Kultur der Gegenwart" veröffentlicht haben, zu stehen. Mit ihm teilt es die unbestreitbaren Vorzüge, aber auch seine Mängel. Auf den engen Raum von 200 Seiten ist ein riesiges Tatsachenmaterial zusammengedrängt und dabei mit großem Geschick das vor allem den Techniker Interessierende, überhaupt das „kulturell Bedeutungsvolle", herausgeschält. Über die Auswahl des Stoffes für den hier verfolgten Zweck werden die Meinungen natürlich immer etwas auseinander gehen. Aber dies ist schließlich weniger maßgebend als die Art und Weise, wie er behandelt wird. Überall tritt in dem vorliegenden Lehrbuch das begrüßenswerte Bestreben auf, die Erscheinungen chemisch und physikalisch zu erklären und logisch miteinander zu verknüpfen. Freilich leidet bei dem Suchen nach möglichst knapper Fassung noch manchmal Präzision und Klarheit des Ausdrucks.

Dem anorganischen Teil ist eine kurze Übersicht über die organische Chemie angegliedert, die, abgesehen von einigen Ungenauigkeiten (z. B. Artikel Erdgas, Bierbrauerei, Wachs), vorzüglich ist. Als Einteilungsprinzip ist ihr das auch von Noyes eingehaltene zugrunde gelegt, wonach aliphatische und aromatische Reihe gemeinsam nach den Verbindungstypen behandelt werden. P. Lipp.

Paul Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, aus dem Französischen übersetzt von Dr. H. Finckelstein. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1914. M. 10.—, gebunden M. 11.50

Die Aufgabe, die sich der bekannte französische Chemiker in diesem Werke gestellt hat, ist eine Zusammenfassung der wichtigsten Experimentalergebnisse auf dem Spezialgebiet organisch-katalytischer Arbeiten. Sein Hauptwert liegt darin, daß hier ein erschöpfender Überblick über die ausgedehnten Forschungen des Autors und seiner Mitarbeiter Senderens, Mailhe und Murat aus seiner eigenen Feder gegeben wird. Daß dabei die Methode der katalytischen Hydrierung eine besonders eingehende Behandlung gefunden hat, ist selbstverständlich. Ist sie doch, besonders in ihren neuen Modifikationen nach Paal und Fokin-Willstätter neben der gleichfalls von Sabatier und Senderens stammenden katalytischen Dehydrierungsmethode der Alkohole besonders fruchtbar gewesen. Die Stoffeinteilung ist so getroffen, daß zunächst die typischen Reaktionen der organischen Chemie (Oxydation, Substitution, Hydrierung, Umlage-

rungen, Polymerisationen und Abspaltungsreaktionen [Wasserstoff, Wasser, Halogenwasserstoff, Alkalihalogenid]) in ihrer katalytischen Beeinflussung besprochen werden und dann die katalytisch bewirkten Molekülspaltungen.

In einem kurzen, interessanten Schlußkapitel sind gerade diejenigen Experimentalergebnisse nochmals besonders hervorgehoben, die für die Theorie des Mechanismus der Katalyse wichtig sind. Nach Sabatiers Ansicht hat die Zwischenreaktionstheorie der Katalyse, die ihm die Führerin bei seinen katalytischen Arbeiten gewesen ist, mindestens als Arbeitshypothese ihre volle Berechtigung erwiesen. P. Lipp.

R. Pohl und P. Pringsheim, Die lichtelektrischen Erscheinungen. 114 S. mit 36 Abbildungen. (Sammlung Vieweg, Heft 1.) Braunschweig, F. Vieweg & Sohn. 1914. M. 3.—

Die Verfasser begrenzen, den Zielen der Viewegschen Sammlung entsprechend, die Aufgabe, die sie sich gestellt haben, im Vorwort dahin, „den gegenwärtigen Stand der Frage darzustellen nach dem Bild, das wir uns auf Grund unserer eigenen Erfahrungen gemacht haben“. Die Einteilung, Anordnung und Auswahl des Stoffes wird am einfachsten durch Angabe der Kapitelüberschriften gekennzeichnet: Die lichtelektrischen Grundversuche, die lichtelektrischen Erscheinungen der Metalle, der selektive Photoeffekt der Metalle, der normale Photoeffekt der Metalle, Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen im normalen Effekt, der Photoeffekt an nichtmetallisch leitenden Körpern, die Bedeutung von Oberflächenschichten für den Photoeffekt, die lichtelektrischen Erscheinungen in Gasen, Allgemeines über die lichtelektrischen Erscheinungen.

Gemäß der gestellten Aufgabe enthält die Darstellung ein übersichtliches, zusammenfassendes Referat über die lichtelektrischen Arbeiten der Verfasser, aus denen sich naturgemäß ihre Gesamtanschauung entwickelt hat. Auf dieser ruht im allgemeinen die Darstellung anderer Arbeiten, wodurch es gelingt, ein in Anbetracht des weitverzweigten und vielfach verwickelten Gegenstandes verhältnismäßig geschlossenes Bild der Lichtelektrizität zu geben, welches insbesondere für jeden Forscher auf diesem Gebiet viel erfreuliche Anregung liefern wird. W. Hallwachs.

K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. Vier Bände. Erster Band: Die Lehre von den Aggregatzuständen (I. Teil). XXXVI u. 736 S. mit 81 Tabellen, 253 Abbildungen und 4 Bildnissen. Stuttgart, Ferdinand Enke. 1914. Geh. M. 24.—, geb. M. 27.—

Der erste Band der zweiten, noch unvollendeten Auflage des umfassenden Lehrbuchs der allgemeinen Chemie von W. Ostwald ist im Jahre 1890 erschienen. Da die Physik seit dieser Zeit außerordentlich große Fortschritte gemacht und radikale Umwandlungen erfahren hat — es wird an die Radioaktivität und Elektronik, an die moderne Atomistik, die Strahlungs- und Quantenlehre sowie das Nernstsche Theorem erinnert —, so hält der Verfasser eine Neuorientierung der meisten Gebiete der physikalischen Chemie für notwendig und eine Neubearbeitung des physikalisch-chemischen Wissensgebietes für zeitgemäß. Der Umfang des vorliegenden

Werkes ist auf vier Bände berechnet und entspricht in dieser Hinsicht dem oben erwähnten Ostwaldschen Lehrbuche. Es soll nicht ein Handbuch, sondern ein ausführliches Lehrbuch der physikalischen Chemie darstellen und wendet sich in gleicher Weise an den gereiften Studenten und den Forscher.

Der vorliegende erste Band enthält zunächst eine von Herrn Dr.-Ing. Martin W. Neufeld mitbearbeitete physikalisch-chemische Bibliographie, welche einen wertvollen Überblick über die wichtigste physikalisch-chemische Bücher- und Zeitschriftenliteratur bietet. Nach einer kurzen allgemeinen Einleitung werden in dem Kapitel „Einige Grundprinzipien der physikalischen Chemie“ die allgemeinsten chemischen (materiellen) und die allgemeinsten physikalischen (thermodynamischen) Gesetze kurz behandelt. Unter ersteren versteht der Verfasser die Grundgesetze der Stöchiometrie und ihre Erklärung durch Daltons Atomtheorie, die Gesetze der idealen Gase sowie die Molekulartheorie, unter letzteren den Satz von der Erhaltung der Energie, den Satz von der Vermehrung der Entropie und das Nernstsche Wärmetheorem. Es beginnt nunmehr das erste Buch: „Die Lehre von den Aggregatzuständen“, welchem der Rest dieses und der zweite Band des Werkes gewidmet sind. Hier sollen die Lehre von den Aggregatzuständen reiner Stoffe und die von den verdünnten, homogenen und heterogenen (kolloidalen) Lösungen von Nichtelektrolyten ihre Darstellung finden, indem nach Ansicht des Verfassers der Zustand in verdünnter Lösung in gewissem Sinne als ein eigener Aggregatzustand angesehen werden kann. Die elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften reiner Stoffe und verdünnter Lösungen werden jedoch an dieser Stelle nicht berücksichtigt, sondern bleiben dem zweiten Buche (Band III) vorbehalten. In dem vorliegenden ersten Bande werden der gasförmige Aggregatzustand, der Übergang von dem gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand und der flüssige Aggregatzustand behandelt.

Besondere Sorgfalt ist der experimentellen Seite zugewandt. Es werden in allen Kapiteln zunächst die wichtigsten experimentellen Methoden an der Hand klarer Zeichnungen eingehend erläutert und die mit Hilfe dieser Methoden gewonnenen Resultate sowohl graphisch als tabellarisch dargestellt. Hieran schließt sich die theoretische Behandlung, wobei nur die Kenntnis der Elemente der Differential- und Integralrechnung vorausgesetzt wird, während etwa erforderliche höhere mathematische Kenntnisse an Ort und Stelle entwickelt werden.

Das Werk verspricht, ein getreues Momentbild des stark im Flusse befindlichen Stoffes abzugeben und dürfte besonders wertvoll dem Forscher sein, welcher sich schnell über den derzeitigen Stand irgendeines Teiles des in Rede stehenden Gebietes informieren will. R. Ruer.

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

A. Bernini, Sulla velocità specifica degli ioni uscenti dall' arco elettrico. Rend. Lomb. **47**, 408—416, 1914.

B. Bianu, Über die Ionisation des Wasserdampfes durch die α-Strahlen des Poloniums. Le Rad. **11**, 65—69, 1914.

M. Le Blanc u. **M. Volmer,** Tritt bei der Belichtung von Chlorknallgas Ionisierung ein und erfolgt unter der ionisierenden Wirkung der Röntgenstrahlen eine Reaktion im Chlorknallgas? Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 494—497, 1914.

J. Carvallo, Sur la conductibilité électrique de l'anhydride sulfureux liquide et un nouveau phénomène photoélectrique. Journ. de phys. **4**, 387—398, 1914.

G. A. Dina, Sur les vitesses initiales des électrons photo-électriques. C. R. **158**, 1573—1575, 1914.

A. Hallermann, Über den Einfluß der Temperatur und der Okklusion von Gasen auf das lichtelektrische Verhalten von Metallen, Metalloxyden und Metallsulfiden. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 186—207, 1914.

K. Herrmann, Über die Strom-Spannungskurve beim lichtelektrischen Effekt. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 683—687, 1914.

F. Horton, On the origin of the electron emission from glowing solids. Proc. Roy. Soc. **90**, 548—549, 1914.

H. E. Ives, The illumination-current relationship in potassium photoelectric cells. Astrophys. Journ. **39**, 428—458, 1914.

G. Just (in Gemeinschaft mit **F. Haber**), Neue Versuche über Elektronenemission bei chemischen Reaktionen. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 483—485, 1914.

G. W. C. Kaye, The electric emissivity and the directive disintegration of hot bodies. Nat. **93**, 561—563, 1914.

G. W. C. Kaye and **W. F. Higgins,** The emission of electricity from various substances at high temperatures. Proc. Roy. Soc. **90**, 430—437, 1914.

R. D. Kleeman, The disintegration of an ion cluster in a gas under the influence of an electric field. Phil. Mag. **27**, 917—942, 1914.

J. E. Lilienfeld, Entgegnung auf die Arbeit: „Thermionenströme im hohen Vakuum" von Irving Langmuir. Phys. Zeitschr. **15**, 744—746, 1914.

E. Meyer u. W. Gerlach, Über den photoelektrischen Effekt an ultramikroskopischen Metallteilchen. Ann. d. Phys. **45**, 177—236, 1914.

J. J. Nolan, Electrification of water by splashing and spraying. Proc. Roy. Soc. **90**, 531—543, 1914.

D. Pacini, Sulla emissione di cariche elettriche per parte di sali non radio-attivi alla temperatura ordinaria. Cim. **7**, 267—290, 1914.

A. Partzsch, Über den lichtelektrischen Strom in Gasen für Feldstärken und Drucke, bei denen keine Stoßionisation stattfindet. Ann. d. Phys. **44**, 556—584, 1914.

W. J. Pawlow, On the ionisation of gases by collision and the ionising potential for positive and negative corpuscles. Proc. Roy. Soc. **90**, 398—411, 1914.

R. Schenck u. E. Breuning, Über den elektrische Leitfähigkeit bewirkenden Bestandteil der Phosphorluft. II. Chem. Ber. **47**, 2601—2611, 1914.

W. Schottky, Über den Einfluß von Potentialschwellen auf den Stromübergang zwischen einem Glühdraht und einem koaxialen Zylinder. Phys. Zeitschr. **15**, 624—630, 1914.

W. Schottky, Über Raumladungswirkungen bei Strömen positiver Ionen im hohen Vakuum. Phys. Zeitschr. **15**, 656—657, 1914.

W. Schottky, Über den Austritt von Elektronen aus Glühdrähten bei verzögernden Potentialen. Ann. d. Phys. **44**, 1011—1032, 1914.

S. Smith, Initial stages of ionisation by collision. Phil. Mag. **27**, 963—976, 1914.

O. Stuhlmann, R. Piersol, The photo-electric effect of carbon as influenced by its absorbed gases. Nat. **93**, 454, 1914.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

E. Carter, Discharge potentials across very short distances. Phys. Rev. **3**, 453—456, 1914.

R. F. Earhart, The effect of a longitudinal magnetic field on spark potentials. Phys. Rev. **4**, 135—139, 1914.

St. P. Farwell, Some brush discharge phenomena produced by continuous potentials. Phys. Rev. **4**, 31—39. 1914.

F. Hayashi, Zur Kenntnis des Funkenpotentials in Gasen bei höherem Druck. Ann. d. Phys. **45**, 431—453, 1914.

R. Holm, Zur Theorie des Glimmstroms. III. Phys. Zeitschr. **15**, 782—785, 1914.

F. F. Householder, Note on evidence for electron atmospheres. Phys. Rev. **4**, 47, 1914.

O. Occhialini, Abgeschnittene Funken. Phys. Zeitschr. **15**, 773—775, 1914.

A. Righi, Sulla teoria delle rotazioni ionomagnetiche. Cim. **7**, 291—303, 1914; Lincei Rend. **23**, 897—906, 1914.

A. Righi, Ricerche sperimentali sui raggi magnetici in diversi gas e miscugli gassosi. Cim. **7**, 203—250, 1914.

A. Righi, Recherches expérimentales sur les rayons magnétiques dans différent gas et mélanges gazeux. Ann. de phys. **1**, 489—522, 1914.

F. Rother, Der Elektrizitätsübergang bei sehr kleinen Kontaktabständen und die Elektronenatmosphären der Metalle. Ann. d. Phys. **44,** 1238 bis 1272, 1914.

R. Seeliger, Theorie der positiven Säule. Phys. Zeitschr. **15,** 777—782, 1914.

J. S. Townsend, The potentials required to maintain currents between coaxial cylinders. Phil. Mag. **28,** 83—90, 1914.

3. Elektrische Strahlen.

O. v. Baeyer, O. Hahn u. L. Meitner, Das magnetische Spektrum der β-Strahlen des Uran *X*. Phys. Zeitschr. **15,** 649—650, 1914.

H. Baerwald, Über die Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen in Gasen und Dämpfen. Verh. d. D. Phys. Ges. **16,** 789—798, 1914.

S. Dushman, Determination of e/m from measurements of thermionic currents. Phys. Rev. **4,** 121—134, 1914.

S. Dushman, Bestimmung von e/m aus Messungen von Thermionenströmen. Phys. Zeitschr. **15,** 681—685, 1914.

W. M. Hicks, On the effect of the magneton in the scattering of α-rays. Proc. Roy. Soc. **90,** 356—364, 1914.

L. W. Mc Keehan, On the passage of cathode particles through gases at low pressure. Phys. Rev. **4,** 140—144, 1914.

A. F. Kovarik, Reichweite der α-Teilchen in Luft bei verschiedenen Temperaturen. Le Rad. **11,** 69—71, 1914.

F. Mayer, Über sekundäre Kathodenstrahlung in Gasen bei geringer Geschwindigkeit der Primärstrahlen und über deren Absorption. Ann. d. Phys. **45,** 1—28, 1914.

O. H. Smith, Photographs of retrograde rays, (a) from the cold cathode, (b) from the hot lime cathode. Phys. Rev. **3,** 503—504, 1914.

H. Richardson, The excitation of γ-rays by β-rays. Proc. Roy. Soc. **90,** 521—530, 1914.

J. Stark u. R. Künzer, Ein- und mehrwertige Linien des Aluminiums, Schwefels, Chlors, Jods und Stickstoffs in den Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **45,** 29—74, 1914.

L. Wertenstein, Recherches expérimentales sur le recul radioactif. Ann. de phys. **1,** 393—432, 1914.

4. Die Ionen in Metallen.

K. Baedeker u. W. Vehrigs, Die durch Deformation hervorgerufenen Thermokräfte und ihre Benutzung zur Messung der elastischen Hysteresis. Ann. d. Phys. **44,** 783—800, 1914.

H. Baerwind, Über die thermoelektrischen Eigenschaften des Siliziums. 44 S. Diss. Techn. Hochschule Berlin 1914.

F. C. Brown, The crystal forms of metallic selenium and some of their physical properties. Phys. Rev. **4,** 89—98, 1914.

W. J. de Haas, The effect of temperature and transverse magnetisation on the continous-current resistance of crystallized antimony. Proc. Amsterdam **16,** 1110—1123, 1914.

E. H. Hall, On metallic conduction and thermoelectric action in metals. Phys. Rev. **3,** 484—485, 1914.

N. S. Kurnakow u. **A. J. Nikitinsky,** Elektrische Leitfähigkeit und Fließdruck der Kalium-Rubidiumlegierungen. Zeitschr. f. anorgan. Chem. **88,** 151—160, 1914.

A. Lohr, Über Widerstandsänderungen von Amalgamen und einigen leicht schmelzbaren Legierungen mit der Temperatur und der Zeit. 72 S. Diss. Erlangen 1914.

E. F. Northrup, Resistivity of pure silver; solid and molten. Journ. Franklin Inst. **178,** 85—87, 1914.

H. K. Onnes, Sur la persistance des courants électriques sans force électromotrice dans les superconducteurs. C. R. **159,** 34—38, 1914.

H. Pélabon, Étude thermo-électrique des mixtes sélénium-antimoine. C. R. **158,** 1669—1671, 1914.

H. Pélabon, Sur le pouvoir thermo-électrique des séléniures d'étain. C. R. **158,** 1897—1900, 1914.

B. Pogány, Über einige Widerstandsmessungen und optische Messungen an dünnen Platinschichten. Phys. Zeitschr. **15,** 688—690, 1914.

A. Portevin, Sur la vitesse de transformation des aciers à l'echauffement et sur la résistance électrique spécifique du fer. C. R. **159,** 51 bis 53, 1914.

F. Streintz, Positiver und negativer Temperaturkoeffizient des Widerstandes nichtelektrolytischer Leiter. Ann. d. Phys. **44,** 545—555, 1914.

F. Unwin, On the Hall and the transverse thermomagnetic effects and temperature coeffi ients. Proc. Edinburgh Soc. **34,** 208, 1914.

H. Zahn, Über die elektronentheoretische Auffassung der thermomagnetischen Effekte. Berichtigung. Phys. Zeitschr. **15,** 663—665, 1914.

5. Ionisation in Elektrolyten.

S. Arrhenius, The theory of electrolytic dissociation. Journ. Chem. Soc. **105,** 1414—1426, 1914.

J. Carvallo, Sur la conductibilité électrique de l'anhydride sulfureux liquide et un nouveau phénomène photo-électrique. Journ. de phys. **4,** 387 bis 399, 1914.

J. Carvallo, Recherches expérimentales sur la conductibilité électrique de quelques liquides purs. Ann. de phys. **1,** 171—172, 1914.

H. Clausen, Temperatureinfluß auf Dichte und elektrische Leitfähigkeit wässeriger Salzlösungen. 2. Mitteilung. Ann. d. Phys. **44,** 1067 bis 1076, 1914.

P. Collet, Variations de résistance des cristaux et forces électromotrices résiduelles. C. R. **158,** 1994—1997, 1914.

G. Gouré de Villemontée, Propagation de l'électricity à travers l'huile de paraffine. C. R. **158,** 1414—1416, 1571—1572, 1914.

H. N. Holmes, Electrostenolysis. Journ. Amer. Chem. Soc. **36,** 784 bis 789, 1914.

Ch. A. Kraus, Das Verdünnungsgesetz bei hohen Konzentrationen. Zeitschr. f. Elektrochem. **20,** 524—529, 1914.

D. Reichinstein, Der Zusammenhang zwischen elektrolytischen und rein chemischen Vorgängen. III. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 406–417, 1914.

A. Sachanov, Über die anomale elektrolytische Dissoziation. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 524—529, 1914.

H. J. Schlesinger and **A. W. Martin,** Studies in conductivity. II. The conductivity of some formates and of hydrogen chloride in (anhydrous) formic acid. Cases of apparent agreement of strong electrolytes with the mass law. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1589–1620, 1914.

G. Schulze, Die elektrolytische Metallabscheidung in Ventilzellen. Ann. d. Phys. **44**, 1106—1120, 1914.

E. K. Strachan and **Yee Gih Chu,** The transference number, conductance and ionization of hydriodic acid at 25°. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 810–819, 1914.

The Svedberg, Über die Elektrizitätsleitung in anisotropen Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **44**, 1121–1150, 1914.

E. P. Wightman, P. B. Davis, A. Holmes et **H. C. Jones,** Conductibilités et viscosités des solutions d'iodure de potassium et d'iodure de sodium dans des mélanges d'alcool éthyliques et d'eau. Journ. chim. phys. **12**, 385—427, 1914.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

F. G. Donnan and **G. M. Green,** The variation of electrical potential across a semi-permeable membrane. Proc. Roy. Soc. **90**, 450—455, 1914.

V. L. Gibbons and **F. H. Getman,** The potential of silver in nonaqueous solutions of silver nitrate. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1630—1655, 1914.

Ch. A. Kraus, Solutions of metals in non-metallic solvents. V. The electromotive force of concentration cells of solutions of sodium in liquid ammonia and the relative speed of the ions in these solutions. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 864—877, 1914.

R. Kremann u. **J. Lorbeer,** Versuche zur Abscheidung von Eisen-Magnesium-Legierungen aus wässerigen Lösungen. Monatsh. f. Chem. **35**, 603–635, 1914.

G. N. Lewis and **W. N. Lacey,** The potential of the copper electrode and the activity of bivalent ions. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 804—810, 1914.

E. Müller, Das Potential der Ferricyanid-Ferrocyanidelektrode. Zeitschr. f. phys. Chem. **88**, 46—56, 1914.

C. N. Myers u. **S. F. Acree,** Eine Untersuchung der Wasserstoffelektrode, der Kalomelelektrode und des Kontaktpotentials. 4. Mitteilung über Untersuchungen der elektromotorischen Kraft. Amer. Chem. Journ. **50**, 396–411, 1913.

A. Smits and **A. H. W. Aten,** The application of the theory of allotropy to electromotive equilibria. II. Proc. Amsterdam **17**, 37—54, 1914.

R. C. Wells, The electromotive behaviour of soluble sulfides. Journ. phys. chem. **18**, 510—520, 1914.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

E. von Bahr, On the quantum-theory and the rotation-energy of molecules. Phil. Mag. **28**, 71—83, 1914.

N. Bjerrum, Über die ultraroten Spektren der Gase. III. Die Konfiguration des Kohlendioxydmoleküls und die Gesetze der intramolekularen Kräfte. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 737—753, 1914.

M. Born, Die elektronentheoretische Begründung der Elektrodynamik bewegter Körper. Jahrb. d. Rad. u. El. **11**, 301—307, 1914.

M. Brillouin, Rayonnements et thermodynamique. Ann. de phys. **1**, 163 bis 170, 1914.

A. Byk, Die Maxwell-Lorentzschen Grundgleichungen der Elektronentheorie in Räumen endlicher Krümmung. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 850-874, 1914.

A. J. Dempster, Über die Theorie der schwarzen Strahlung. Phys. Zeitschr. **15**, 694—695, 1914.

J. Duclaux, Le mécanisme du rayonnement lumineux et le quantum d'entropie. C. R. **158**, 1879—1882, 1914.

F. Ehrenhaft, Die Quanten der Elektrizität. Der Nachweis von Elektrizitätsmengen, welche das Elektron unterschreiten, sowie ein Beitrag zur Brownschen Bewegung in Gasen. Ann. d. Phys. **44**, 657—700, 1914.

F. Ehrenhaft, Eine neue Methode zum Nachweise und zur Messung des Strahlungsdruckes bzw. der von diesem auf kleine Partikel übertragenen Bewegungsgröße. Phys. Zeitschr. **15**, 608—610, 1914.

P. S. Epstein, Die ponderomotorischen Drehwirkungen einer Lichtwelle und die Impulssätze der Elektronentheorie. Ann. d. Phys. **44**, 593 bis 604, 1914.

A. S. Eve, Modern views on the constitution of the atom. Science **40**, 115—121, 1914.

L. Föppl, Über die Stabilität des Bohrschen Atommodells. Phys. Zeitschr. **15**, 707—712, 1914.

R. H. Goddard, On ponderomotive force upon a dielectric which carries a displacement current in a magnetic field. Phys. Rev. **4**, 99—120, 1914.

D. A. Goldhammer, Quantentheorie und molekulare Struktur. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 755—756, 1914.

L. V. King, Rayleigh's law of extinction and the quantum hypothesis. Nat. **93**, 557—559, 1914.

J. Kunz, An attempt at an electromagnetic emission theory of light. Phys. Rev. **3**, 464—475, 1914.

L. Natanson, On the molecular theory of the reflection of light. Krak. Anz. 1914, 335—352.

J. W. Nicholson, Atomic structure and the spectrum of helium. Phil. Mag. **28**, 90—103, 1914.

M. Planck, Über eine veränderte Formulierung der Quantenhypothese. Berl. Ber. 1914, 918—923.

J. Salpeter, Über ein Seitenstück zum Wienschen Verschiebungsgesetz. Phys. Zeitschr. **15**, 764—765, 1914.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

C. Bernard, Réaimantation spontanée de deux sphères d'acier placées dans un champ magnétique uniforme parallèle à la ligne de leurs centres. Ann. de phys. **2**, 84—96, 1914.

E. Bodareu, La relazione fra costante dielettrica e densità di alcuni gas puri compressi. Cim. **7**, 165—178, 1914.

S. Boguslawski, Zu Herrn W. Ackermanns Messungen der Temperaturabhängigkeit der pyroelektrischen Erregung. Phys. Zeitschr. **15**, 805 bis 810, 1914.

G. Falckenberg, Abhängigkeit der Dielektrizitäts-Konstante des Wassers vom Druck. Sitzungsber. u. Abh. d. naturf. Ges. Rostock. 7 S. 1914.

R. Gans, Beweisen die magnetischen Messungen an paramagnetischen Substanzen die Existenz einer Nullpunktsenergie? Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 780—788, 1914.

Fr. Heusler, Studien über magnetisierbare Manganlegierungen. Zeitschr. f. anorgan. Chem. **88**, 185—188, 1914.

K. Honda, A theory of magnetism. Sc. Rep. Tôk. Univ. **3**, 171—188, 1914.

K. Honda, Über die magnetische Umwandlung und ihre Nomenklatur. Phys. Zeitschr. **15**, 705—707, 1914.

W. H. Keesom, On the manner in which the susceptibility of para-magnetic substances depends on the density. Proc. Amsterdam **17**, 110—122, 1914.

W. H. Keesom, Über die Abhängigkeit der Suszeptibilität paramagnetischer Substanzen von der Dichte. Phys. Zeitschr. **15**, 723—729, 1914.

W. C. Mc Lewis, On the relation of the internal pressure of a liquid to its dielectric capacity and permeability. Phil. Mag. **28**, 104—116, 1914.

A. E. Oxley, The influence of molecular constitution and temperature on magnetic susceptibility. Proc. Roy. Soc. **90**, 395—397, 1914.

P. Pascal, Les propriétés diamagnétiques des éléments suivent une loi périodique. C. R. **158**, 1895—1897, 1914.

B. O. Peirce, The demagnetizing factors of cylindrical rods in high uniform fields. Proc. Amer. Acad. **50**, 51—64, 1914.

A. Quartaroli, Su di un metodo qualitativo per lo studio della suscettività magnetica delle soluzioni. Cim. **7**, 159—164, 1914.

H. Rohmann, Magnetisierung in schnell oszillierenden Feldern. Ann. d. Phys. **44**, 817—848, 1914.

A. Sčukarev (Schükarew), Über die magnetochemischen Erscheinungen. Phys. Zeitschr. **15**, 670—673, 1914.

W. F. G. Swann, Some points with regard to the variation of the specific magnetization of a substance with temperature. Phys. Rev. **3**, 485, 1914.

W. E. S. Turner u. C. C. Bissett, Die Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante und dem Lösungsvermögen einer Substanz. Proc. chem. Soc. **30**, 59, 1914.

L. Verain, Recherches expérimentales sur la constante diélectrique des gaz. Ann. de phys. **1**, 255—296, 523—590, 1914.

R. Wallach, Etude magnétique du sesquioxyde de fer. C. R. **159**, 49 bis 51, 1914.

P. Weiss, Sur la nature du champ moléculaire. Ann. de phys. **1**, 134 bis 162, 1914.

E. Wilson, On the properties of magnetically shielded iron as affected by temperature. Proc. Roy. Soc. **90**, 343—349, 1914.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

J. Bieker, Über Dispersion und chemische Konstitution einiger Anionen in Wasser. Diss. Rostock 1913.

S. Boguslawski, Über optische Eigenschaften von Yttriumplatincyanür. Ann. d. Phys. **44**, 1077—1105, 1914.

A. Boutaric, Beitrag zur optischen Untersuchung trüber Medien. Beziehung zwischen Absorptionsvermögen und Polarisation des zerstreuten Lichtes. Le Rad. **11**, 74—81, 1914.

G. Bruhat, Recherches expérimentales et théoriques sur les corps possédant une dispersion anormale du pouvoir rotatoire moléculaire. Thèse. Paris, Gauthier-Villars, 1914.

G. K. Burgess and **P. D. Foote,** The emissivity of metals and oxides. I. Nickel oxide (NiO) in the range 600 to 1300° C. Phys. Rev. **3**, 494, 1914.

G. K. Burgess u. **P. D. Foote,** Das Emissionsvermögen von Metallen und Oxyden. I. Nickeloxyd (NiO) zwischen 600 und 1300° C. Phys. Zeitschr. **15**, 721—723, 1914.

A. K. Chapman, Note on the relation between the emission spectrum of a compound and its absorption spectrum in solution. Phys. Rev. **4**, 28—30, 1914.

W. W. Coblentz, Bemerkung über die Konstante der Gesamtstrahlung eines schwarzen Körpers. Phys. Zeitschr. **15**, 762—764, 1914.

W. E. Ford, Beiträge zur optischen Kenntnis der Hornblenden. Zeitschr. f. Krist. **54**, 1—16, 1914.

Ch. N. Haskins, Note on the evaluation of the constant C_2 in Planck's radiation equation. Phys. Rev. **3**, 476—478, 1914.

V. Henri, Etude de la dispersion des rayons ultraviolets par les corps organiques. C. R. **158**, 1892—1894, 1914.

A. Heydweiller, Atomrefraktionen. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 722—727, 1914.

O. Lehmann, Die optische Anisotropie der flüssigen Kristalle. Phys. Zeitschr. **15**, 617—622, 1914.

G. H. Livens, On a theory of the rotational optical activity in isotropic media. Phil. Mag. **27**, 994—1009, 1914.

G. H. Livens, Bemerkung zu einer Theorie der natürlichen optischen Drehungsaktivität. Phys. Zeitschr. **15**, 667—668, 1914.

C. Lübben, Dispersion wässeriger Salzlösungen im Ultravioletten. Ann. d. Phys. **44**, 977—1010, 1914.

Massol et **Faucon,** Sur le spectre ultraviolet des dissolutions aqueuses d'acide nitrique, des nitrates métalliques et en particulier du nitrate de cuivre. C. R. **159**, 174—175, 1914.

A. Mazzucchelli, Über die Theorie des Drehungsvermögens der Flüssigkeiten. Gazz. chim. ital. **44**, 410—417, 1914.

A. Mazzucchelli, Spettri di assorbimento a bassissime temperature. Lincei Rend. **23**, 953—959, 1914.

G. W. Middekauff and **J. F. Skogland,** Characteristic curves of tungsten filament incandescent lamps and their application in heterochromat C precision photometry. Phys. Rev. **3**, 485—487, 1914.

B. Pogány, Über einige Widerstandsmessungen und optische Messungen an dünnen Platinschichten. Phys. Zeitschr. **15**, 688—690, 1914.

Pope and **J. Read,** Optically active substances of simple molecular constitution. Proc. Cambr. Phil. Soc. **17**, 475, 1914.

M. Prud'homme, L'indice de réfraction au point critique. Journ. chim. phys. **12**, 282—288, 1914.

B. J. Spence, The infra-red absorption spectra of some alkaloids. Astrophys. Journ. **39**, 243—262, 1914.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

A. Blanc, Sur un rayonnement accompagnant l'oxydation du phosphore. C. R. **158**, 1492—1493, 1914.

E. N. Harvey, On the chemical nature of the luminous material of the firefly. Science **40**, 33—34, 1914.

P. Lenard, Lichtabsorption und Energieverhältnisse bei der Phosphoreszenz. Theorie der Abklingung. Sitzungsber. der Heidelb. Akad. 1914, 13. Abh.

G. Lépine, Etude expérimentale sur la fluorescence des solutions. 24 p. Thèse. Paris, Gauthier-Villars, 1914.

E. L. Nichols and **H. L. Howes,** The luminiscence of kunzite. Phys. Rev. **4**, 18—27, 1914.

E. L. Nichols and **E. Merritt,** Note on the fluorescence of frozen solutions of the uranyl salts. Phys. Rev. **3**, 457—463, 1914.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

R. Arnolds, Das Bogen- und Funkenspektrum von Zinn in I. *A.* (Von λ 7800 bis λ 2069.) Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 313—332, 1914.

J. Barnes, The spectra of magnesium, calcium and sodium vapours. Astrophys. Journ. **39**, 370—372, 1914.

N. Bjerrum, Über die ultraroten Spektren der Gase. III. Die Konfiguration des Kohlendioxydmoleküls und die Gesetze der intramolekularen Kräfte. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 739—753, 1914.

N. Bjerrum, Über ultrarote Spektren. II. Eine direkte Messung der Größe von Energiequanten. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 640—642, 1914.

L. et **E. Bloch,** Sur les spectres d'étincelle de quelques éléments dans l'ultraviolet extrême. C. R. **158**, 1416—1418, 1914.

L. u. **E. Bloch,** Über ein neues Absorptionsspektrum des Sauerstoffs im äußersten Ultraviolett. Le Rad. **11**, 97—100, 1914.

K. Burns, Das Bogenspektrum des Eisens. Fortsetzung. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 235—244, 1914.

L. Cardaun, Messungen am Bogen- und Funkenspektrum des Quecksilbers

in internationalen Einheiten. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14**, 56—68, 89—104, 1914.

W. Crookes, On the spectrum of elementary silicon. Proc. Roy. Soc. **90**, 512—520, 1914.

F. Croze, Recherches expérimentales sur les spectres d'emission des gaz usuels. Ann. de phys. **1**, 35—96, 95—134, 1914.

A. Danjon, Etude des spectres de bandes des fluorures alcalinoterreux. 23 p. Thèse. Paris, Gauthier-Villars, 1914.

L. Dunoyer and **R. W. Wood,** Photometric investigation of the superficial resonance of sodium vapour. Phil. Mag. **27**, 1025—1035, 1914.

P. Eversheim, Wellenlängennormale II. Ordnung im roten Teil des Eisenspektrums. Ann. d. Phys. **45**, 454—456, 1914.

A. Fowler, Series lines in spark spectra. Proc. Roy. Soc. **90**, 426—430, 1914.

A. de Gramont, Observations générales sur les raies ultimes des éléments dans les diverses sources lumineuses. C. R. **159**, 5—12, 1914.

H. Hampe, Messungen im Bogen- und Funkenspektrum des Strontiums nach den internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 348 bis 368, 1914.

K. Hasbach, Das Bogen- und Funkenspektrum des Kupfers nach internationalen Normalen. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 399-438, 1914.

K. Hof, Untersuchung über die Spektren von Kohlenoxyd und Kohlensäure. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14**, 39—55, 69—88, 1914.

J. Holtsmark, Versuche über die Lichterregung durch Kathodenstrahlen in Wasserstoff. Phys. Zeitschr. **15**, 605—608, 1914.

L. Janicki u. **R. Seeliger,** Über die Lichtemission von Metalldämpfen in der Glimmentladung. Ann. d. Phys. **44**, 1151—1168, 1914.

L. Janicki, Wellenlängennormalen dritter Ordnung aus dem Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 173—185, 1914.

Ch. E. St. John and **H. D. Babcock,** A displacement of arc lines not due to pressure. Phys. Rev. **3**, 487—488, 1914.

A. S. King and **P. P. Koch,** An application of the registering microphotometer to the study of certain types of laboratory spectra. Astrophys. Journ. **39**, 213—229, 1914.

A. S. King, The variation with temperature of the electric furnace spectrum of titanium. Astrophys. Journ. **39**, 139—165, 1914.

H. Kohn, Über das Wesen der Emission der in Flammen leuchtenden Metalldämpfe. Ann. d. Phys. **44**, 749—782, 1914.

E. Kron, Über die Extinktion des Lichtes in der Erdatmosphäre für das Ultraviolett. Ann. d. Phys. **45**, 377—397, 1914.

R. Ladenburg, Die Methode von Mandelstam-Ubisch zur Bestimmung der Dämpfung der Eigenschwingungen leuchtender Dämpfe. Phys. Zeitschr. **15**, 690—694, 1914.

R. Ladenburg, Über die Zahl der an der Emission von Spektrallinien beteiligten Atome. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 765—779, 1914.

R. Ladenburg et **F. Reiche,** Sur la répartition de l'énergie dans les raies *D* du sodium. C. R. **158**, 1788—1790, 1914.

Th. Lyman, An extension of the spectrum in the extreme-violet. Phys. Rev. **3**, 504—505, 1914.

A. v. Malinowski, Untersuchungen über Resonanzstrahlung des Quecksilberdampfes. Ann. d. Phys. **44**, 935—968, 1914.

W. C. Manderslot, Breedte van spectrallijnen. 70 S. Diss. Amsterdam 1914.

J. W. Nicholson, Atomic structure and the spectrum of helium. Phil. Mag. **28**, 90—103, 1914.

E. Paulson, Konstante Differenzen in den Linienspektren. Ann. d. Phys. **45**, 419—430, 1914.

S. Popow, Über eine Gesetzmäßigkeit in den Linienspektren. Ann. d. Phys. **45**, 147—175, 1914.

A. W. Porter and **C. Cuthbertson,** Refractive index of radium emanation. Journ. Röntgen Soc. **10**, 2—9, 1914.

B. Reismann, Die Unterschiede der Polspektra verschiedener Elemente im Geißlerrohr. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 269—300, 301—312, 1912.

J. Stark u. **R. Künzer,** Ein- und mehrwertige Linien des Aluminiums, Schwefels, Chlors, Jods und Stickstoffs in den Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **45**, 29—74, 1914.

W. Steubing, Bemerkung zu der Arbeit der Herren R. W. Wood und G. A. Hemsalech: Die durch Ultra-Schumannwellen erregte Fluoreszenz von Gasen. Phys. Zeitschr. **15**, 742—744, 1914.

R. J. Strutt, Luminous vapours distilled from the arc, with applications to the study of spectrum series and their origin. I. Proc. Roy. Soc. **90**, 364—372, 1914.

E. Tiede u. **E. Domcke,** Stickstoff-Leuchten und Metalldampf. Bemerkungen zu der Arbeit von A. König und Elöd „Zur Frage des Stickstoff-Nachleuchtens". Chem. Ber. **47**, 2284—2285, 1914.

H. Viefhaus, Ein Beitrag zur Bestimmung tertiärer Normalen in der Gegend λ 2987 bis 4118 in dem Bogenspektrum des Eisens. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 209—234, 245—264, 1914.

Ch. Wali-Mohammad, The complex structure of spectrum lines. Astrophys. Journ. **39**, 185—203, 1914.

C. de Watteville, Sur un nouveau procédé d'étude du spectre de l'étincelle électrique. C. R. **159**, 30—32, 1914.

W. M. Watts, On the spectra given by carbon and some of its compounds; and, in particular, the „Swan" spectrum. Phil. Mag. **28**, 117—128, 1914.

W. H. Westphal, Über die Fluoreszenz des Joddampfes. I. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 829—834, 1914.

R. W. Wood et **L. Dunoyer,** La résonance optique de la vapeur de sodium sous l'excitation d'une seule des raies. C. R. **158**, 1490—1492, 1914.

R. W. Wood and **L. Dunoyer,** The separate excitation of the centres of emission of the *D* lines of sodium. Phil. Mag. **27**, 1018—1035, 1914.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

H. E. Armstrong and **E. H. Rodd,** Morphological studies of benzene derivatives. VII. The correlation of the forms of crystals with their mole-

cular structure and orientation in a magnetic field in the case of hydrated sulphonates of dyad metals. Proc. Roy. Soc. **90**, 463—492, 1914.

L. Chaumont, Recherches expérimentales sur la phénomène électrooptique de Kerr et sur les méthodes servant à l'étude de la lumière polarisée elliptiquement. 219 p. Thèse. Paris, Gauthier-Villars, 1914.

H. Deslandres et **V. Burson,** Etude précise des spectres de bandes, dits „spectres de Swan" dans le champ magnétique. Division et polarisation des raies spectrales. C. R. **158**, 1851—1858, 1914.

R. Fortrat, Recherches de magnéto-optique. 145 p. Thèse. Paris, Gauthier-Villars, 1914.

A. Garbasso, Über das Zusammenwirken von elektrischen und magnetischen Feldern auf die rote Wasserstofflinie. Phys. Zeitschr. **15**, 729 bis 730, 1914.

T. van Lohuizen, Le phénomène de Zeeman et les séries spectrales. Arch. Musée Teyler **2**, 33, 1914.

O. Murani, Sull' osservazione del fenomeno Zeeman. Rend. Lomb. **47**, 477—488, 1914.

H. Nagaoka and **T. Takamine,** Anomalous Zeeman effect in satellites of the violet line (4359) of mercury. Proc. Tôk. Math.-Phys. Soc. **7**, 331 bis 337, 1914.

S. Popow, Zur Prestonschen Regel. Die *D*-Linien im magnetischen Felde. Phys. Zeitschr. **15**, 756—761, 1914.

T. Takamine and **K. Yamada,** Zeeman effect of neon lines. Proc. Tôk. Math.-Phys. Soc. **7**, 277—290, 1914.

W. Voigt, Über Zeeman-Tripletts mit anormalen Rotationsrichtungen und über Medien mit negativem Faraday-Effekt. Ann. d. Phys. **45**, 457 bis 462, 1914.

H. R. Woltjer, Magnetische splistingen en temperatuur. 72 S. Diss. Amsterdam 1914.

R. W. Wood et **G. Ribaud,** Etude magnéto-optique de la vapeur d'iode. Journ. de phys. **4**, 378—387, 1914.

R. W. Wood and **G. Ribaud,** The magneto-optics of iodine vapour. Phil. Mag. **27**, 1009—1018, 1914.

R. W. Wood u. **G. Ribaud,** Die Magnetooptik des Joddampfes. Phys. Zeitschr. **15**, 650—656, 1914.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

C. G. Bedreag, Electrisation par les rayons *X*. C. R. **159**, 169—171, 1914.

L. Benoist et **H. Copaux,** Fixation de quelques poids atomiques contestés par la méthode de transparence aux rayons *X*. Bull. soc. chim. **15**, 484 491, 1914.

M. Le Blanc u. **M. Volmer,** Tritt bei der Belichtung von Chlorknallgas Ionisierung ein und erfolgt unter der ionisierenden Wirkung der Röntgenstrahlen eine Reaktion im Chlorknallgas? Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 494—497, 1914.

W. H. Bragg, *X*-rays and crystalline structure. Nat. **93**, 494—498, 1914.

W. L. Bragg, Die Reflexion der Röntgenstrahlen. Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **11**, 346—391, 1914.

M. de Broglie, Sur l'analyse spectrale directe par les rayons secondaires des rayons de Röntgen. C. R. **158**, 1785—1788, 1914.

M. de Broglie, Sur la spectroscopie des rayons secondaires émis hors des tubes à rayons de Röntgen et les spectres d'absorption. C. R. **158**, 1493—1495, 1914.

W. F. D. Chambers, J. G. Rankin, Asymmetric haloes with X-radiation. Nat. **93**, 507, 1914.

F. Dessauer, Radiumähnliche X-Strahlung. Phys. Zeitschr. **15**, 739—741, 1914.

P. P. Ewald u. W. Friedrich, Röntgenaufnahmen von kubischen Kristallen, insbesondere Pyrit. Ann. d. Phys. **44**, 1183—1196, 1914.

W. Friedrich u. P. P. Koch, Über Methoden zur photographischen Spektralphotometrie der Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **45**, 399—418, 1914.

W. Friedrich, Interférences des rayons Röntgen. Arch. sc. phys. et nat. **37**, 397—408, 1914.

W. Friedrich, Über den Einfluß der Härte der Röntgenröhre auf die Interferenzerscheinungen an Kristallen. Ann. d. Phys. **44**, 1169 bis 1182, 1914.

H. Guilleminot, Sur le coefficient de diffusion des rayons X par les substances à poids atomique légers (substances organiques en particulier). C. R. **159**, 56—59, 1914.

W. M. Hicks, High-frequency spectra and the periodic table. Phil. Mag. **28**, 139—142, 1914.

W. Küpper, Berichtigung zu meiner Abhandlung: Einfluß von Röntgen-, ultravioletten, Becquerelstrahlen und des elektrischen Wechselfeldes auf die Schallgeschwindigkeit. Ann. d. Phys. **45**, 176, 1914.

A. Landé, Quanteneffekt im Hochfrequenzspektrum. Phys. Zeitschr. **15**, 793—794, 1914.

J. Laub, Charakteristische Erscheinungen bei der Bestrahlung von Rändern mit Röntgenstrahlen. II. Phys. Zeitschr. **15**, 622—624, 1914.

J. Laub, Charakteristische Erscheinungen bei der Bestrahlung von Rändern mit Röntgenstrahlen. III. Phys. Zeitschr. **15**, 665—667, 1914.

J. Laub, Charakteristische Erscheinungen bei der Bestrahlung von Rändern mit Röntgenstrahlen. IV. Phys. Zeitschr. **15**, 730—732, 1914.

J. Laub, Über die Zerlegung des Röntgenlichtes an einem Bleirand. Phys. Zeitschr. **15**, 732—733, 1914.

M. v. Laue, Die Interferenzerscheinungen an Röntgenstrahlen, hervorgerufen durch das Raumgitter der Kristalle. Jahrb. d. Rad. u. El. **11**, 308 bis 315, 1914.

C. Leibfried, Neue Untersuchung des Einflusses von Röntgenstrahlen auf die Kondensation des Wasserdampfes und ein Versuch, die Dampfstrahlmethode quantitativ auszugestalten. 29 S. Diss. Marburg 1914.

W. W. Loebe, Über die Intensitätsverteilung von Röntgenstrahlen, die von einer Graphitantikathode ausgehen. Ann. d. Phys. **44**, 1033 bis 1053, 1914.

S. Nishikawa, On the spectrum of X-rays obtained by means of lamellar or fibrous substances. Proc. Tôk. Math.-Phys. Soc. **7**, 296—298, 1914.

H. Richardson, The excitation of γ-rays by β-rays. Proc. Roy. Soc. **90**, 521—530, 1914.

H. Rohmann, Die Röntgenspektren einiger Metalle. Phys. Zeitschr. **15**, 715—717, 1914.

J. R. Rydberg, The ordinals of the elements and the high-frequency spectra. Phil. Mag. **28**, 144—149, 1914.

H. Seemann, Das Röntgenspektrum des Platins. Phys. Zeitschr. **15**, 794 bis 797, 1914.

M. Siegbahn, Über den Zusammenhang zwischen Absorption und Wellenlänge bei Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **15**, 753—756, 1914.

F. Strieder, Die Schallgeschwindigkeit in Argon und der Einfluß der Röntgenstrahlen auf diese. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 615—616, 1914.

N. Uspenski, Lochkamera für Röntgenstrahlen. Phys. Zeitschr. **15**, 717 bis 718, 1914.

W. H. Westphal, Über den Einfluß von Bestrahlungen auf die Schallgeschwindigkeit in Gasen. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 613—614, 1914.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

W. C. Arsem, A theory of valency and molecular structure. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1655—1675, 1914

W. Barlow and **W. J. Pope,** The chemical significance of crystalline form. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1675—1686, 1914.

G. Le Bas, The theory of molecular volumes. Phil. Mag. **27**, 976—990, 1914.

S. J. Bates, The electron conception of valence. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 789—793, 1914.

G. Baume, Sur le mécanisme de la réaction chimique. Arch. sc. phys. et nat. **38**, 5—30, 1914.

J. Bieker, Über Dispersion und chemische Konstitution einiger Anionen im Wasser. Diss. Rostock 1913.

N. Bjerrum, Über die ultraroten Spektren der Gase. III. Die Konfiguration des Kohlendioxydmoleküls und die Gesetze der intramolekularen Kräfte. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 737—753, 1914.

A. van den Broek, Radioactivity and atomic numbers. Nat. **93**, 480, 1914.

A. van den Broek, Zu dem „Nachtrag zu dem Aufsatz von Dr. K. Fajans: Die Radioelemente und das periodische System". Die Naturwiss. **2**, 717, 1914.

A. S. Eve, Modern views on the constitution of the atom. Science **40**, 115 bis 121, 1914.

P. Groth, Über die theoretische und experimentelle Erforschung der Kristallstruktur. Zeitschr. f. Krist. **54**, 65—73, 1914.

P. Groth, Ringbindung und Kristallstruktur. Chem. Ber. **47**, 2063 bis 2067, 1914.

G. v. Hevesy u. **F. Paneth**, Zur Frage der isotopen Elemente. Phys. Zeitschr. **15**, 797—805, 1914.

A. Heydweiller, Atomrefraktionen. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 722—727, 1914.

W. M. Hicks, High-frequency spectra and the periodic table. Phil. Mag. **28**, 139—142, 1914.

A. Johnsen, Die Massengitter des Kalkspates. Phys. Zeitschr. **15**, 712 bis 715, 1914.

F. H. Loring, A note on the question of associate atoms. Chem. News **110**, 25—26, 1914.

A. P. Mathews, The quantity of residual valence possessed by various molecules. Journ. phys. chem. **18**, 474—487, 1914.

R. J. Meyer, Die Stellung der Elemente der seltenen Erden im periodischen System. Die Naturwiss. **2**, 781—787, 1914.

W. G. Mixter, Thermochemistry and the periodic law. Heats of combination linear functions of the atomic weights of related elements. Sill. Journ. **37**, 519—534, 1914.

W. G. Mixter, Die Thermochemie und das periodische System. Die Verbindungswärme als lineare Funktion der Atomgewichte der verwandten Elemente. Zeitschr. f. anorg. Chem. **88**, 269—284, 1914.

J. W. Nicholson, Atomic structure and the spectrum of helium. Phil. Mag. **28**, 90—103, 1914.

P. Pascal, Les propriétés diamagnétiques des éléments suivent une loi périodique. C. R. **158**, 1895—1897, 1914.

D. Reichinstein, Der Zusammenhang zwischen elektrolytischen und rein chemischen Vorgängen. III. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 406—417, 1914.

Th. W. Richards, Further remarks concerning the chemical significance of crystalline form. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1686—1695, 1914.

J. Rydberg, The ordinals of the elements and the high-frequency spectra. Phil. Mag. **28**, 144—149, 1914.

W. Wahl, Über die Beziehungen zwischen der chemischen Konstitution und der Kristallform bei den einfacheren Kohlenstoffverbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **88**, 129—171, 1914.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

H. B. Baker, E. Tiede, R. J. Strutt, E. Domcke, Aktiver Stickstoff. Chem. Ber. **47**, 2283—2284, 1914.

H. B. Baker, E. Tiede, R. J. Strutt, E. Domcke, Active nitrogen. Nat. **93**, 478, 1914.

J. N. Collie, Note on the paper by Th. R. Merton on attempts to produce the rare gases by electric discharge. Proc. Roy. Soc. **90**, 554—556, 1914.

Th. R. Merton, Attempts to produce rare gases by electric discharge. Proc. Roy. Soc. **90**, 549—553, 1914.

F. H. Newman, Absorption of gases in the discharge tube. Proc. Roy. Soc. **90**, 499—506, 1914.

O. Scheuer, Sur une réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène provoquée par l'émanation du radium. C. R. **158**, 1887—1889, 1914.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

F. Flade, Beiträge zur Kenntnis der Passivität. Zweite Mitteilung. F. Flade u. H. Koch: Einfluß verschiedenartiger chemischer Stoffe auf die Passivität des Eisens. Zeitschr. f. phys. Chem. **88**, 307—320, 1914.

F. Haber (in Gemeinschaft mit A. Klemenz), Elektrochemische Reaktionen beim Stromdurchgang durch die Grenze des Gasraumes gegen den Elektrolyten. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 485—488, 1914.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

Abonnenc, Influence du tellure sur la sensibilité du sélénium à la lumière. C. R. **159**, 41—43, 1914.

A. Benrath u. **H. Tuchel,** Über die Einwirkung des Lichtes auf Chlorwasser. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 333—398, 1914.

D. Berthelot, Sur les divers modes de photolyse de l'acide oxalique par les rayons ultraviolets de différentes longueurs d'onde. C. R. **158**, 1791—1793, 1914.

M. Le Blanc u. **M. Volmer,** Tritt bei der Belichtung von Chlorknallgas Ionisierung ein und erfolgt unter der ionisierenden Wirkung der Röntgenstrahlen eine Reaktion in Chlorknallgas? Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 494—497, 1914.

M. Boll, Recherches sur l'évolution photochimique des électrolytes. Ann. de phys. **2**, 5—54, 1914.

F. C. Brown and **L. P. Sieg,** Wave-length-sensibility curves for light sensitive selenium and their significance. Phys. Rev. **4**, 48—61, 1914.

G. Ciamician e **P. Silber,** Azioni chimiche della luce. Nota XXIX. Lincei Rend. **23**, 859—867, 1914.

J. M. Eder, Über die Lichtempfindlichkeit reiner Quecksilberverbindungen. Wien. Ber. **123**, 435—440, 1914.

A. Goldmann u. **J. Brodsky,** Zur Theorie des Becquereleffektes. I. Lichtelektrische Untersuchungen an oxydierten Kupferelektroden. Ann. d. Phys. **44**, 849—900, 1914.

A. Goldmann, Zur Theorie des Becquereleffektes. II. Grundzüge einer lichtelektrischen Theorie des Becquereleffektes. Ann. d. Phys. **44**, 901—915, 1914.

B. Kurilow, Zur Photochemie der Hydrate des Chromchlorids. Kolloid-Zeitschr. **14**, 171—172, 1914.

J. H. Mathews and **H. A. Curtis,** The photochemical decomposition of hydrogen peroxyde. II. Journ. phys. chem. **18**, 521—537, 1914.

A. Schidlof, Considérations thermodynamiques sur les équilibres photochimiques. Arch. sc. phys. et nat. **37**, 493—511, 1914.

A. Schidlof, Considérations thermodynamiques sur les équilibres photochimiques. (Note complémentaire.) Arch. sc. phys. et nat. **38**, 31—35, 1914.

H. Seemann, Ungleichmäßigkeiten der photographischen Entwicklung. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 333—347, 1914.

E. Stenger, Die Sabatiersche Bildumkehrung. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **13**, 369—382, 1914.

M. Volmer u. K. Schaum, Über progressive und regressive Vorgänge an Halogensilberschichten. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14**, 1—14, 1914.

E. Warburg, Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. IV. Einfluß der Wellenlänge und des Drucks auf die photochemische Ozonisierung. Berl. Ber. **1914**, 872—885.

F. Weigert, Ideale und reale photochemische Prozesse. Die Naturwiss. **2**, 898 - 905, 1914.

Chr. Winther, Die theoretische Photochemie 1909—1913. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **14**, 19—32, 1914.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

A. van den Broek, Zu dem „Nachtrag zu dem Aufsatz von Dr. K. Fajans: Die Radioelemente und das periodische System". Die Naturwiss. **2**, 717, 1914.

A. van den Broek, Radioactivity and atomic numbers. Nat. **93**, 480, 1914.

H. Geiger, Stoßweise Spitzenentladungen und die elektrische Methode der Zählung der α-Teilchen. Erwiderung auf die gleichlautende Arbeit der Herren L. Myssowsky und K. Nesturch. Ann. d. Phys. **44**, 813 bis 815, 1914.

G. Oddone, Die Molekularstruktur der radioaktiven Atome. Zeitschr. f. anorg. Chem. **87**, 253—268, 1914.

19. Strahlung aktiver Stoffe.

O. v. Baeyer, O. Hahn u. L. Meitner, Das magnetische Spektrum der β-Strahlen des Uran *X*. Phys. Zeitschr. **15**, 649—650, 1914.

St. Meyer u. V. F. Heß, γ-Strahlmessung von Mesothorpräparaten. Wien. Anz. **1914**, 356.

20. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

M. Curie, Sur les écarts de poids atomiques obtenus avec le plomb provenant de divers minéraux. C. R. **158**, 1676—1679, 1914.

K. Fajans, Über die Endprodukte radioaktiver Zerfallsreihen. Sitzungsber. Heidelb. Akad. 22 S., **1914**.

K. Fajans, Über die Endprodukte radioaktiver Zerfallsreihen. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 449—452, 1914.

K. Fajans, H. Towara, Über ein neues langlebiges Glied der Wismutplejade. Die Naturwiss. **2**, 685—686, 1914.

T. Godlewski, Über die Hydrosole radioaktiver Produkte. Kolloid-Zeitschr. **14**, 229—242, 1914.

O. Göhring, Einige Versuche zur Frage des Aktiniumursprunges. Phys. Zeitschr. **15**, 642—645, 1914.

G. v. Hevesy u. F. Paneth, Zur Frage der isotopen Elemente. Phys. Zeitschr. **15**, 797—805, 1914.

O. Hönigschmid, Revision du poids atomique de l'uranium. C. R. **158**, 2004—2005, 1914.

O. Hönigschmid, Revision des Atomgewichtes des Urans. Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 452—458, 1914.

O. Hönigschmid et **St. Horovitz,** Sur le poids atomique du plomb de la pechblende. C. R. **158**, 1796—1798, 1914.

Z. Klemensievicz, Sur les propriétés électrochimiques du radium B et du thorium B. C. R. **158**, 1889—1892, 1914.

R. W. Lawson, Thorium lead — an unstable product. Nat. **93**, 479, 1914.

A. W. Porter and **C. Cuthbertson,** Refractive index of radium emanation. Journ. Röntgen Soc. **10**, 2—9, 1914.

Th. W. Richards u. **M. E. Lembert,** Über das Atomgewicht von Blei radioaktiven Ursprungs. Zeitschr. f. anorg. Chem. **88**, 429—451, 1914.

Th. W. Richards and **M. E. Lembert,** The atomic weight of lead of radioactive origin. Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1329—1344, 1914.

21. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

M. Baltuch u. **G. Weißenberger,** Über die Verteilung der Radioelemente in Gesteinen. I. Zur Kenntnis des Monazitsandes. Zeitschr. f. anorg. Chem. **88**, 88—102, 1914.

R. Grengg, Über Ferrithöfe um Zirkon in Quarzporphyren und denselben nahestehenden Gesteinen. Zentralbl. f. Min. **1914**, 518—530.

W. Kolhörster, Messungen der durchdringenden Strahlung bis in Höhen von 9300 m. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 719—721, 1914.

H. Mache u. **M. Bamberger,** Über die Radioaktivität der Gesteine und Quellen des Tauerntunnels und über die Gasteiner Therme. Wien. Ber. **123**, 325—403, 1914.

E. v. Schweidler, Über die Ionisierung in einem geschlossenen Gefäße infolge der Eigenstrahlung der Wand. Phys. Zeitschr. **15**, 685 - 688, 1914.

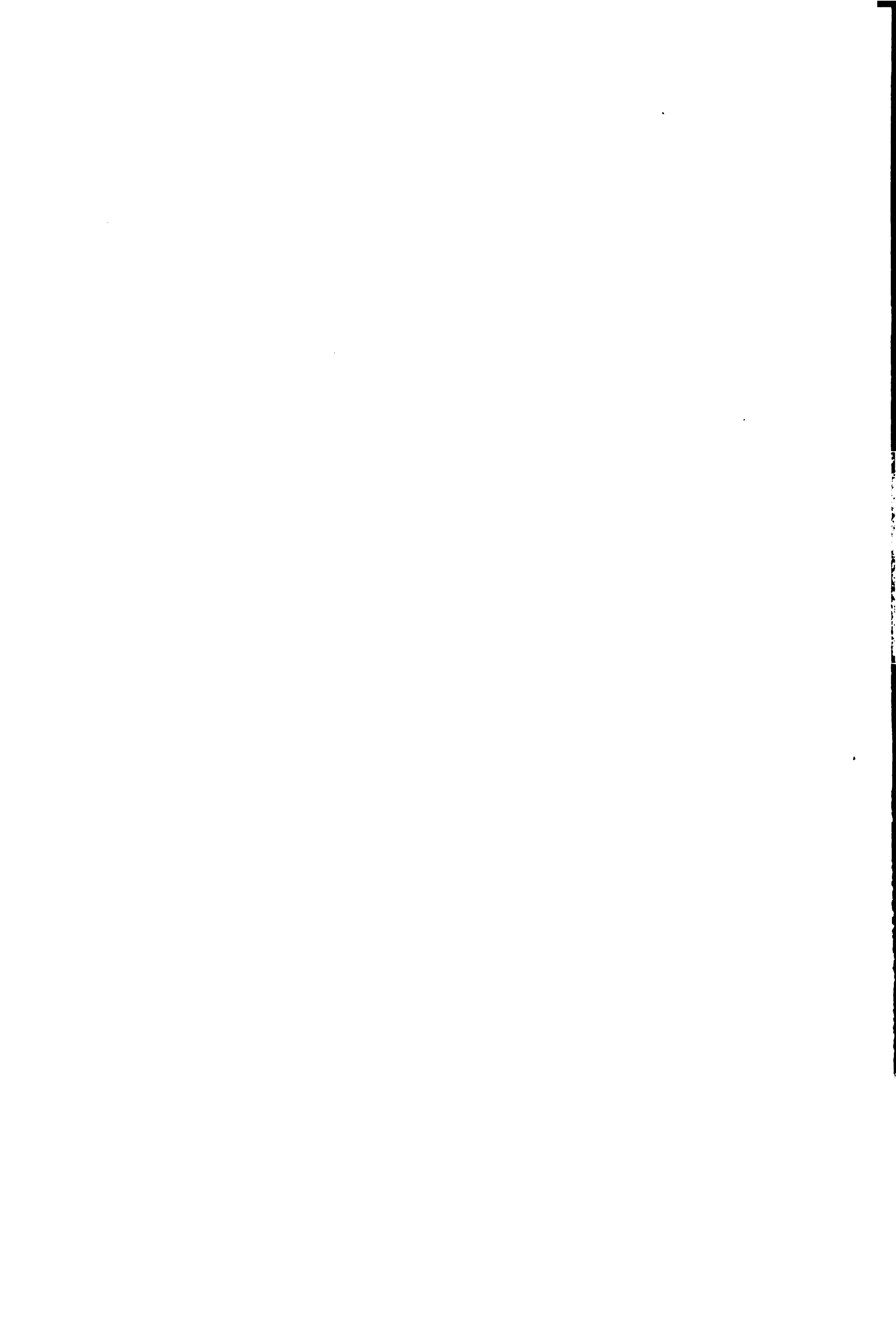
H. E. Watson and **G. Pal,** On the radioactivity of the rocks of the Kolar gold fields. Phil. Mag. **28**, 44—51, 1914.

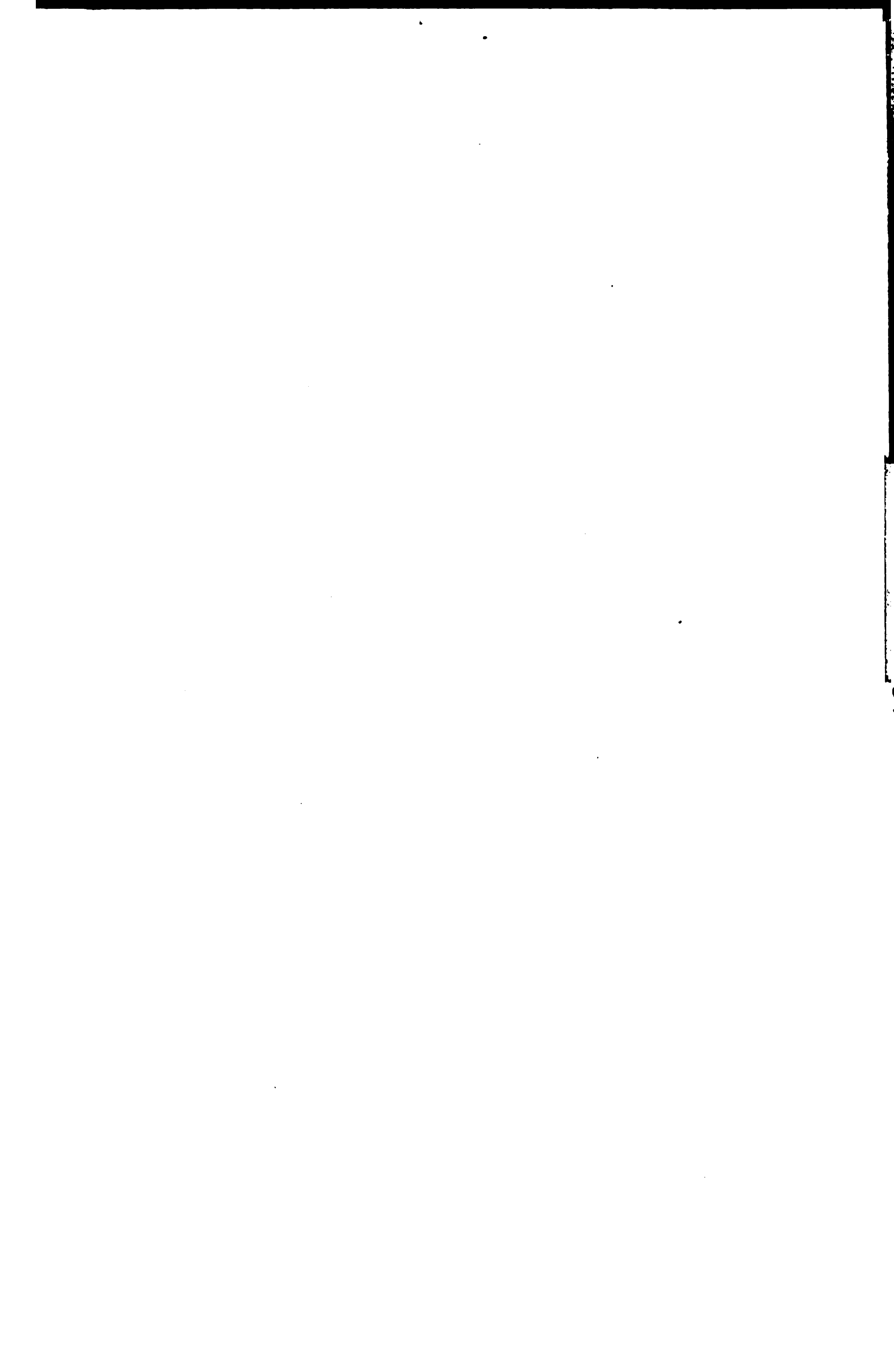
G. Weißenberger, Über die Verteilung der Radioelemente in Gesteinen. II. Zur Kenntnis der Quellsedimente. Zentralbl. f. Min. **1914**, 481 bis 490.

Autoren- und Sachregister.

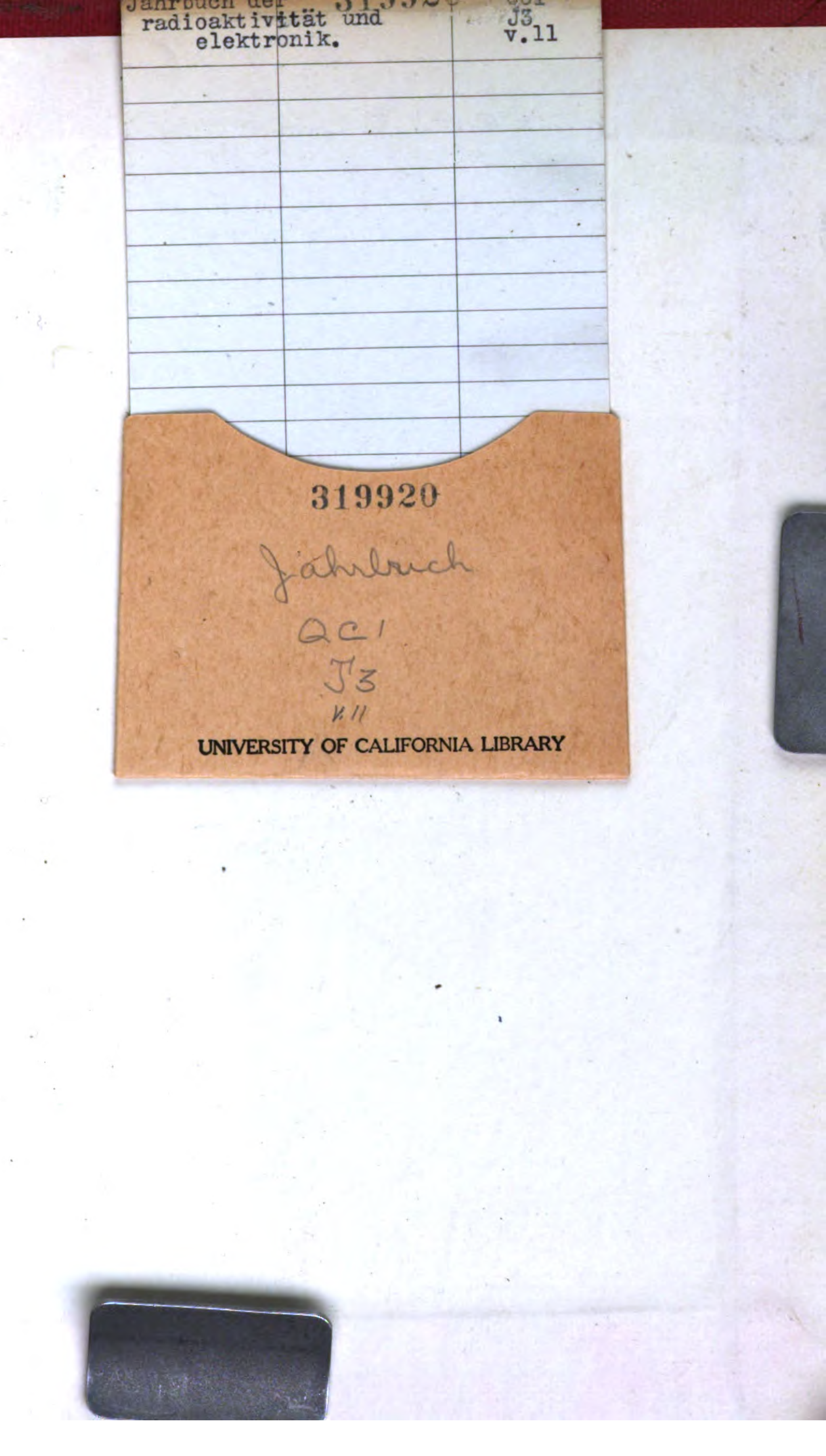
(O. = Originalabhandlung, B. = Bericht, R. = Besprechung.)

Druck von August Pries in Leipzig.









PAGE NOT AVAILABLE